

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

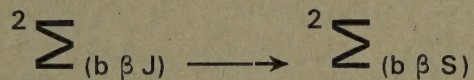
Le Diplôme de Docteur de Spécialité (3^{ème} cycle)
de Physique (Spectronomie)

PAR

Alain BERNARD

Licencié ès Sciences

ANALYSE DE LA TRANSITION



DU RADICAL LuO

Soutenue le 1^{er} Juin 1972

devant la Commission d'examen

MM. M. DUFAY

J. D'INCAN

J. H. BIGAY

Mme H. LEFEBVRE-BRION

M. J. N. MASSOT

Président

Examineurs

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON

pour obtenir

Le Diplôme de Docteur de Spécialité (3^{ème} cycle)
de Physique (Spectronomie)

PAR

Alain BERNARD

Licencié ès Sciences

ANALYSE DE LA TRANSITION

$$^2 \sum_{(b \beta J)} \longrightarrow ^2 \sum_{(b \beta S)}$$

DU RADICAL Lu O

Soutenue le 1^{er} Juin 1972

devant la Commission d'examen

MM. M. DUFAY

J. D'INCAN

J. H. BIGAY

Mme H. LEFEBVRE-BRION

M. J. N. MASSOT

Président

Examineurs

Président : M. le Professeur J. BOIDIN

1er Vice-Président : M. R. TOURAINE, Maître de Conférences agrégé.

2ème Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant.

3ème Vice-Président : M. D. SETTELEN, Etudiant.

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE

UNITES

DIRECTEURS

U.E.R. médicale Grange-Blanche

M. le Professeur D. GERMAIN

U.E.R. médicale Alexis-Carrel

M. le Professeur C. GIROD

U.E.R. médicale Lyon-Nord

M. le Professeur A. BERTOYE

U.E.R. médicale Lyon-Sud-Ouest

M. le Professeur L. TOLOT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques

M. M. CARRAZ, Maître de Conférences
agrégé.

U.E.R. des Techniques de Réadaptation

M. le Professeur P. MOUNIER-KÜHN

U.E.R. de Biologie humaine

M. J.C. CZYBA, Maître de Conférences
agrégé.

Institut Régional d'Education Physique
et Sportive.

M. J. SAPIN, Professeur E.P.S.

U.E.R. de Mathématiques

M. le Doyen J. BRACONNIER

U.E.R. de Physique

M. le Professeur M. DUFAY

U.E.R. de Chimie et Biochimie

M. le Professeur D. GAUTHERON

U.E.R. des Sciences de la Nature

M. le Professeur L. DAVID

U.E.R. de Biodynamique et
Psychopédagogie

M. le Professeur J. CHANEL

U.E.R. de Physique nucléaire

M. le Professeur A. SARAZIN

Institut Universitaire de Technologie I

M. le Professeur B. POUYET

Institut Universitaire de Technologie II

M. J. GALLET

Observatoire

M. le Professeur J.H. BIGAY

Secrétaire Général : M. P. IZAUTE

Ce travail a été effectué au laboratoire de Spectrométrie moléculaire de la Faculté des Sciences de Lyon dirigé par Monsieur le Professeur J. d'INCAN que je remercie de son bienveillant intérêt et de ses encouragements constants.

Je remercie Monsieur le Professeur M. DUFAY, directeur de l'U.E.R. de Physique, d'avoir bien voulu présider la Commission d'examen.

Que Monsieur le Professeur J.H. BIGAY, directeur de l'Observatoire de Lyon, trouve ici l'expression de ma gratitude pour toutes les facilités dont il m'a permis de disposer; je lui suis très reconnaissant d'avoir accepté de faire partie du Jury.

Je tiens à remercier Madame H. LEFEBVRE-BRION, Maître de recherche au C.N.R.S., d'avoir examiné ce travail; je suis très sensible à l'honneur qu'elle me fait en participant à mon Jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur R. BACIS, Maître-assistant, qui a consacré beaucoup de son temps précieux à m'aider pour mener à bien cette thèse.

Je remercie vivement Monsieur J.N. MASSOT, Maître de conférences, ainsi que Monsieur J.P. GOURE, Maître-assistant, pour leur amicale et fructueuse collaboration.

Enfin, j'adresse mes bien sincères remerciements à Madame R. FREYDIERE et à Madame E. TEYSSIER pour toute la patience et la gentillesse qu'elles ont apportées lors de la dactylographie et de l'impression du texte.

Introduction

Le spectre de l'oxyde de Lutécium a été étudié par différents auteurs (1), (2), (3). La température élevée des sources utilisées a limité leurs travaux à l'analyse de vibration de trois groupes de bandes situés dans les régions spectrales de longueurs d'onde moyennes : 4094 Å, 4660 Å, 5170 Å appelés respectivement α , β , γ (2).

Le système α , qui sera l'objet de notre étude est le moins intense. En 1952, GATTERER et KRISHNAMURTY utilisant des électrodes de carbone et une solution d'oxyde Lu_2O_3 et d'acide chlorhydrique, purent mesurer cinq arêtes dans la région spectrale comprise entre 3970 et 4260 Å, mais la superposition de la bande 4216 Å du cyanogène et la faible dispersion utilisée ne leur permirent pas de faire une étude du système. Ils l'attribuèrent à une transition $^2\Sigma \longrightarrow ^2\Sigma$.

Nous avons repris l'analyse de ce spectre en employant une lampe à cathode creuse à parois frittées, refroidie par l'azote liquide. La basse température rotationnelle diminuant considérablement les recouvrements des différentes bandes, a permis de mettre en évidence de nombreuses arêtes difficiles à observer à température plus élevée.

L'étude vibrationnelle a confirmé l'identité de l'état inférieur de la transition avec celui des deux systèmes β et γ (4). L'étude rotationnelle de la bande (0-0) montre que cette transition est du type $^2\Sigma_{b\beta J} \longrightarrow ^2\Sigma_{b\beta S}$ identique à celui déjà rencontré pour les molécules ScO (5), LaO (6) ou LaS (7).

Avec cette hypothèse, nous avons pu interpréter le système violet de LuO et déterminer avec précision les constantes relatives aux deux états.

CHAPITRE . I

CONDITIONS EXPERIMENTALES DE L'OBTENTION

DU SPECTRE

1 - Excitation du spectre

1.1. Effet de cathode creuse.

Quand on fait passer une décharge électrique entre une anode et une cathode comportant une cavité, la caractéristique courant-tension est similaire à celle obtenue avec une cathode plane. Cependant, au-dessous d'une pression critique de gaz, dépendant de sa nature, la lueur négative se concentre dans la cavité. Pour une certaine tension appliquée aux bornes du tube le passage de la décharge ordinaire à la décharge localisée s'accompagne d'un accroissement très marqué du courant et de l'intensité lumineuse émise: c'est l'effet de cathode creuse.

Dans le cas d'une lampe à simple anode, et après des temps de fonctionnement assez longs, le trou cathodique entouré par frittage du composé à étudier, a tendance à prendre une forme sphérique: les flancs se creusent alors que le fond se comble et que le diamètre de l'orifice diminue (8). Cette forme correspond d'ailleurs à une grande stabilité de la décharge.

Depuis longtemps la lampe à cathode creuse est utilisée pour obtenir des spectres atomiques, bien que les processus de pulvérisation et d'excitation soient mal connus. Par contre son emploi est moins courant pour l'excitation des spectres moléculaires provenant de composés réfractaires. Récemment, BACIS (9) a proposé d'utiliser une cathode en alliage pour obtenir le spectre des oxydes métalliques. Il a depuis amélioré cette technique par la mise au point d'une lampe à double anode.

1.2. Intérêt de la lampe à cathode creuse et à double anode.

La lampe à cathode creuse permet d'obtenir aisément le spectre de composés non volatils, puisque les atomes ou les molécules excités dans la lueur négative sont produits par pulvérisation cathodique. Elle présente sur l'arc électrique de nombreux avantages, dont le principal est une émission de raies très finés. Dans une décharge électrique sous faible pression, l'élargissement des raies est dû pour la plus grande part, à l'effet Döppler, c'est-à-dire à l'agitation thermique des radicaux émetteurs.

Pour une raie monochromatique λ , l'élargissement à mi-hauteur s'exprime par :

$$\Delta \lambda = 0,78 \cdot 10^{-6} \cdot \lambda \cdot \left(\frac{T}{M}\right)^{\frac{1}{2}}$$

où M est la masse molaire en grammes et T la température absolue.

Le refroidissement de la lampe par l'azote liquide permet d'obtenir des températures de fonctionnement assez basses, qui dépendent évidemment de l'intensité du courant de décharge (température de l'ordre de 200 K pour une intensité de 10 mA). Dans ces conditions, seuls les niveaux de rotation les plus bas apparaissent, évitant les recouvrements et facilitant l'observation de l'origine des bandes.

Une étude du spectre à température relativement élevée (800 K pour une intensité de 300 mA) a été faite à l'aide d'une lampe à cathode creuse fermée à une extrémité et refroidie par eau, afin d'observer les hauts niveaux de rotation. Si l'on cherche à abaisser la température en diminuant l'intensité de fonctionnement, la luminance de la lampe décroît rapidement; elle est en effet proportionnelle au carré de l'intensité. Cet inconvénient a été en partie éliminé par l'utilisation d'une lampe à double anode. La cathode est percée aux deux extrémités et fonctionne avec deux anodes. Pour une température donnée le gain sur la luminance est de l'ordre de 4 ou 5.*

Le champ électrique présente d'autre part une symétrie sensiblement cylindrique. Sa répartition sur la surface cathodique est meilleure (ainsi l'usure due à des zones privilégiées de pulvérisation est atténuée) et les échanges thermiques sont améliorés pour le gaz support de la décharge.

La figure (1) représente une lampe à double anode. Elle est en acier inoxydable et peut être étuvée à 200° C. La position de l'anode n'est pas critique: elle est placée à quelques mm. de la cathode de façon à se trouver dans l'espace obscur de Faraday. On évite ainsi une chute de potentiel anodique, l'échauffement correspondant, et on supprime la colonne positive.

* On peut de plus, gagner un facteur proche de deux, en renvoyant vers l'avant à l'aide d'un miroir concave, le flux sortant par l'arrière de la lampe.

1.3. Dispositif expérimental.

Le dispositif expérimental comprend essentiellement trois parties :

- Un groupe à vide et un circuit d'admission des gaz.
- Le tube à décharge et son alimentation.
- Le système de refroidissement.

1.3.1. Le groupe à vide et le circuit d'admission des gaz.

Le groupe à vide est constitué par une pompe primaire à palettes associée à une pompe secondaire à diffusion d'huile. Il permet d'atteindre une pression limite voisine de 10^{-6} Torr mesurée à l'aide d'une jauge à ionisation. Le circuit d'admission se compose d'une rampe en verre reliant l'ensemble de la canalisation à vide à des bouteilles de gaz rares par l'intermédiaire de sas. Ces gaz fournis par " L'AIR LIQUIDE" ont un haut degré de pureté (Argon à 99,9995 %, néon à 99,99 %). Nous avons pu constater en faisant varier la nature et la pression du gaz rare, que le meilleur rendement était obtenu avec l'argon . Nous avons cependant utilisé le néon de façon à pouvoir mesurer certaines raies du spectre moléculaire masquées par les raies atomiques intenses de l'Argon.

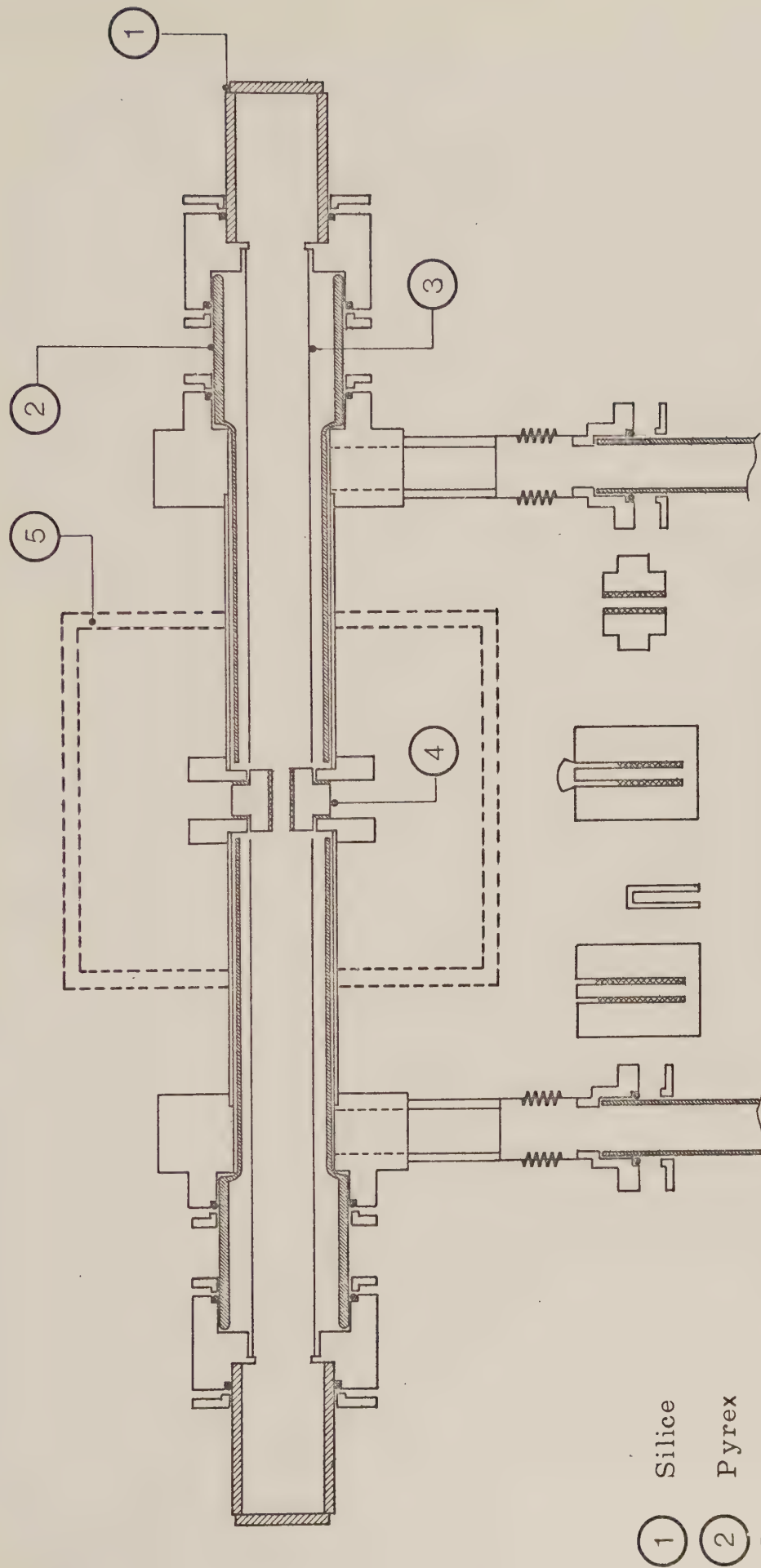
1.3.2. Le tube à décharge et son alimentation.

Le tube à décharge est schématisé sur la figure (1). Chacune des anodes (3) est un cylindre de cuivre solidaire d'une colerette en acier inoxydable par l'intermédiaire de laquelle se fait l'arrivée du courant. Le cathode (4) est taillée dans un cylindre de laiton; le trou cathodique a la forme d'un cylindre de 4,5 mm de diamètre et 2 cm de longueur.

A chaque extrémité de la lampe se trouve une fenêtre d'observation en silice. Un bac en polystyrène expansé entoure la cathode et reçoit l'azote liquide ou l'eau de refroidissement . L'étanchéité entre les diverses parties de la lampe est assurée par des joints toriques en viton. Les deux joints situés de part et d'autre de la cathode sont en viton pendant le dégazage en étuve; ils sont remplacés par des joints d'indium lors du fonctionnement avec refroidissement par l'azote liquide.

Nous disposons pour alimenter chacune des deux anodes de deux sources continues stabilisées. Elles sont identiques et réglables, permettant ainsi d'équilibrer les courants passant dans chaque anode. Dans les deux circuits un rhéostat permet d'obtenir une tension aux bornes de la lampe d'environ 200 volts.

(double anode)



- ① Silice
- ② Pyrex
- ③ Anode (Cu)
- ④ Cathode à Parois frittées
- ⑤ Bac de refroidissement ("Polystyrène expansé")

Echelle 1 cm

Fig. 1

1.3.3. Le système de refroidissement.

A basse température, des temps d'exposition très longs sont nécessaires. Cela nous a conduit à utiliser un système de remplissage automatique de l'azote liquide. Une sonde comprenant une thermistance et une résistance chauffante sert à détecter le niveau d'azote dans le bac de refroidissement (la résistance chauffante accélère la remontée de température lorsque le niveau arrive sous la sonde). Un relais s'enclenche pour une certaine valeur de la thermistance après que le niveau d'azote soit descendu sous la sonde. Il commande l'ouverture d'une électrovanne provoquant le remplissage du fluide réfrigérant. La coupure est immédiate dès que la thermistance baigne complètement. L'électrovanne est à trois voies : la première est reliée à un circuit d'air comprimé par l'intermédiaire d'un détendeur, la deuxième à la réserve d'azote, la troisième permet dès que le bac de refroidissement est plein, de remettre la réserve d'azote à la pression ambiante.

1.3.4. Fabrication de la cathode.

L'oxyde de Lutécium étant un isolant électrique, on doit réaliser un alliage avec un métal. Nous avons utilisé soit du cuivre, soit de l'argent dans les proportions 3 Cu (ou 3 Ag) - Lu_2O_3 . Nous avons pu constater que dans les deux cas l'intensité du spectre moléculaire était sensiblement la même. Le métal n'intervient donc pas directement dans le phénomène de pulvérisation cathodique produisant LuO ; il sert uniquement à rendre l'alliage bon conducteur. Nous avons utilisé de l'oxyde Lu_2O_3 à 99,9 % et des métaux en poudre de pureté équivalente ou meilleure.

Le frittage est effectué sous pression, à une température légèrement inférieure à la température de fusion du composé le moins réfractaire. Le mélange est comprimé dans un creuset en laiton, à l'aide d'un piston; le trou cylindrique comporte une âme, ce qui permet d'utiliser des quantités très faibles du produit. L'enfoncement et l'écrasement du piston maintiennent le mélange sous pression pendant la durée du chauffage. La cathode est ensuite découpée dans le creuset selon la forme et les dimensions voulues. La figure (1) représente les différentes phases de la fabrication de la cathode.

2. Enregistrement du spectre.

Analyse des spectrogrammes.

2.1. Enregistrement du spectre.

Le spectrographe "HILGER & WATTS" de type JACO-EBERT est équipé d'un réseau plan de 12 cm de largeur rayée, comportant 1200 traits par millimètre. Le miroir concave a pour distance focale 3,40 m.; l'ouverture de l'appareil est ainsi de $\frac{f}{28}$. L'angle du blaze est 54° .

Les spectres ont été enregistrés sur film "KODAK SPECTRUM ANALYSIS n°1" dans le troisième ordre du réseau, vers $4100 \text{ \AA}$. La dispersion moyenne est alors de $0,57 \text{ \AA/mm}$ et le pouvoir de résolution effectif voisin de 300.000. Les durées d'exposition peuvent atteindre 48 heures. Une enceinte thermostatée en polystyrène expansé entoure le spectrographe de façon à réduire les fluctuations de température ($\Delta t \approx 0,05^\circ\text{C}$). Un dispositif à lame à faces parallèles compense les variations de longueur d'onde dues aux changements de la pression atmosphérique.

2.2. Analyse des spectrogrammes.

2.2.1. Le microscope comparateur.

Le spectre est examiné à l'aide d'un microscope comparateur "HILGER & WATTS" permettant de repérer la position des raies fines à 3 ou 4 microns près. Nous avons fait une série de pointés sur cinq des meilleurs enregistrements obtenus dans des conditions très différentes de température rotationnelle. L'écart quadratique par rapport à la moyenne des pointés est de l'ordre de $0,006 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies fines et bien définies. Dans les cas défavorables de raies faibles ou superposées, il peut atteindre $0,03 \text{ cm}^{-1}$ *.

* Les raies larges correspondant aux branches satellites sont connues avec une précision bien inférieure ($\approx 0,05 \text{ cm}^{-1}$).

2.2.2. Détermination des nombres d'onde.

Le spectre atomique de référence est celui du Thorium obtenu à l'aide d'une lampe à cathode creuse à double anode. Les raies obtenues très fines permettent une grande précision de l'étalonnage. Nous avons utilisé les raies proposées comme étalons secondaires de longueur d'onde (10). La loi de dispersion du spectrogramme est bien représentée par un polynôme du troisième degré. Les coefficients de ce polynôme sont déterminés par une méthode de moindres carrés. La précision ainsi obtenue sur les raies de référence est meilleure que $0,003 \text{ \AA}$. Les nombres d'ondes $\nu = \frac{1}{n\lambda}$ sont calculés en utilisant la formule d'EDLEN (11) qui donne la valeur de l'indice de l'air dans les conditions normales en fonction de la longueur d'onde dans le vide. Tous ces calculs ont été faits sur ordinateur I.B.M. 1620.

CHAPITRE II

DÉSCRIPTION DU SPECTRE

Les différentes bandes du système violet de l'oxyde de Lutécium sont dégradées vers les grandes longueurs d'onde et comportent deux doubles arêtes. L'aspect le plus caractéristique du spectre est le dédoublement de chaque raie en composantes équidistantes quelque soit N et dont le rapport d'intensité est constant. Une étude des systèmes β et γ (4) ayant en commun le même état inférieur, a montré que cette structure de doublets était une caractéristique générale des transitions aboutissant à ce niveau.

La bande (0-0) est constituée par quatre branches doubles : $R_{23}-R_{24}$, $R_{13}-R_{14}$, $P_{23}-P_{24}$, $P_{13}-P_{14}$ (figure 2) les arêtes étant formées dans les branches $R_{23}-R_{24}$ pour $N \simeq 33$ à $24418,9$ et $24419,5 \text{ cm}^{-1}$ et dans les branches $R_{13}-R_{14}$ pour $N \simeq 15$ à $24407,0$ et $24406,4 \text{ cm}^{-1}$.

En admettant que la constante d'interaction spin-rotation soit négative, on rencontre successivement en allant vers le rouge, les arêtes R_{23} et R_{24} puis R_{13} et R_{14} .

Les raies des branches R_{23} , R_{14} , P_{23} , P_{14} sont élargies. Il est probable qu'elles ont un profil analogue à celui qui, dans le cas de la molécule LaO se manifeste pour une transition du même type (9).

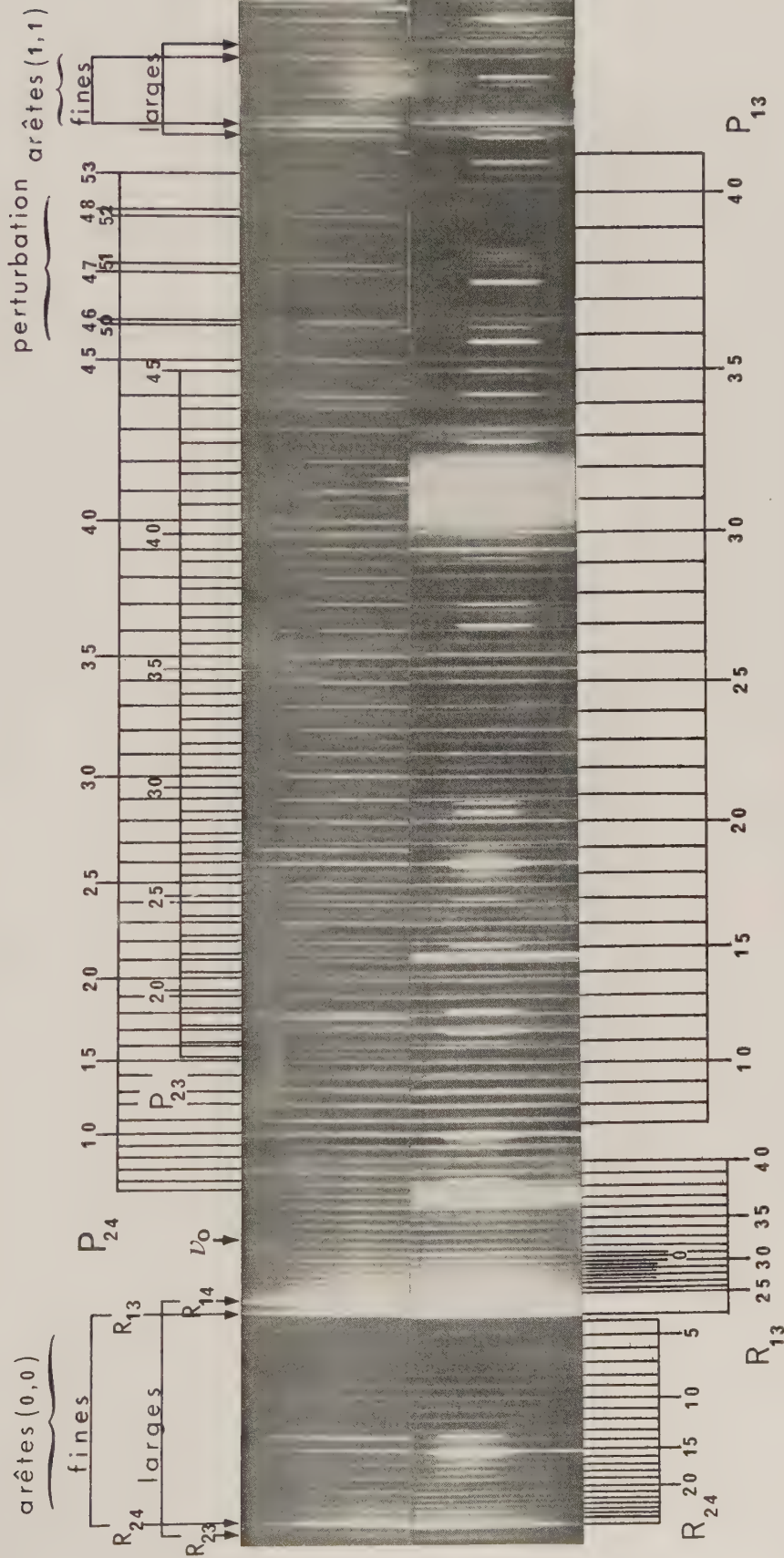
Il faut aussi noter une perturbation dans l'état excité, dont le maximum d'intensité a lieu pour $N' \simeq 54$ dans les niveaux F_1 et pour $N' \simeq 48$ dans les niveaux F_2 de l'état $v' = 0$. Les figures 2 et 3 montrent les raies déplacées dans les branches P_{24} et R_{24} . Nous avons pu observer cette perturbation dans la branche R_{13} . Cela n'a pas été possible pour la branche P_{13} car les raies perturbées se situent dans la bande (1-1) très intense. Cette perturbation dans l'état excité correspond aux raies formant les arêtes dans diverses progressions $v' = \text{cste}$. Pour les bandes issues de ces états v' l'arête R_{13} paraît déplacée, l'arête R_{24} pouvant même ne plus être visible.

$$\text{BANDES } (0,0) \text{ et } (1,1) \text{ du SYSTEME } \sum_{(b\beta J)}^2 \longrightarrow \sum_{(b\beta S)}^2 \text{ de LuO}$$

{ Lampe à cathode creuse en alliage $\text{Lu}_2\text{O}_3 - 3\text{Ag}$
refroidie par l'azote liquide. }

(1) Néon : $I = 200 \text{ mA}$

(2) Argon : $I = 40 \text{ mA}$



$$\left\{ \begin{array}{l} R_{23} = 24419.5 \text{ cm}^{-1} \\ R_{24} = 24418.9 \\ R_{13} = 24407.0 \\ R_{14} = 24406.4 \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} R_{23} = 24419.5 \text{ cm}^{-1} \\ R_{24} = 24418.9 \\ R_{13} = 24407.0 \\ R_{14} = 24406.4 \end{array} \right.$$

$$\nu_0 = 24402.90 \text{ cm}^{-1}$$

Fig. 2

PERTURBATION dans la BRANCHE R_{24}

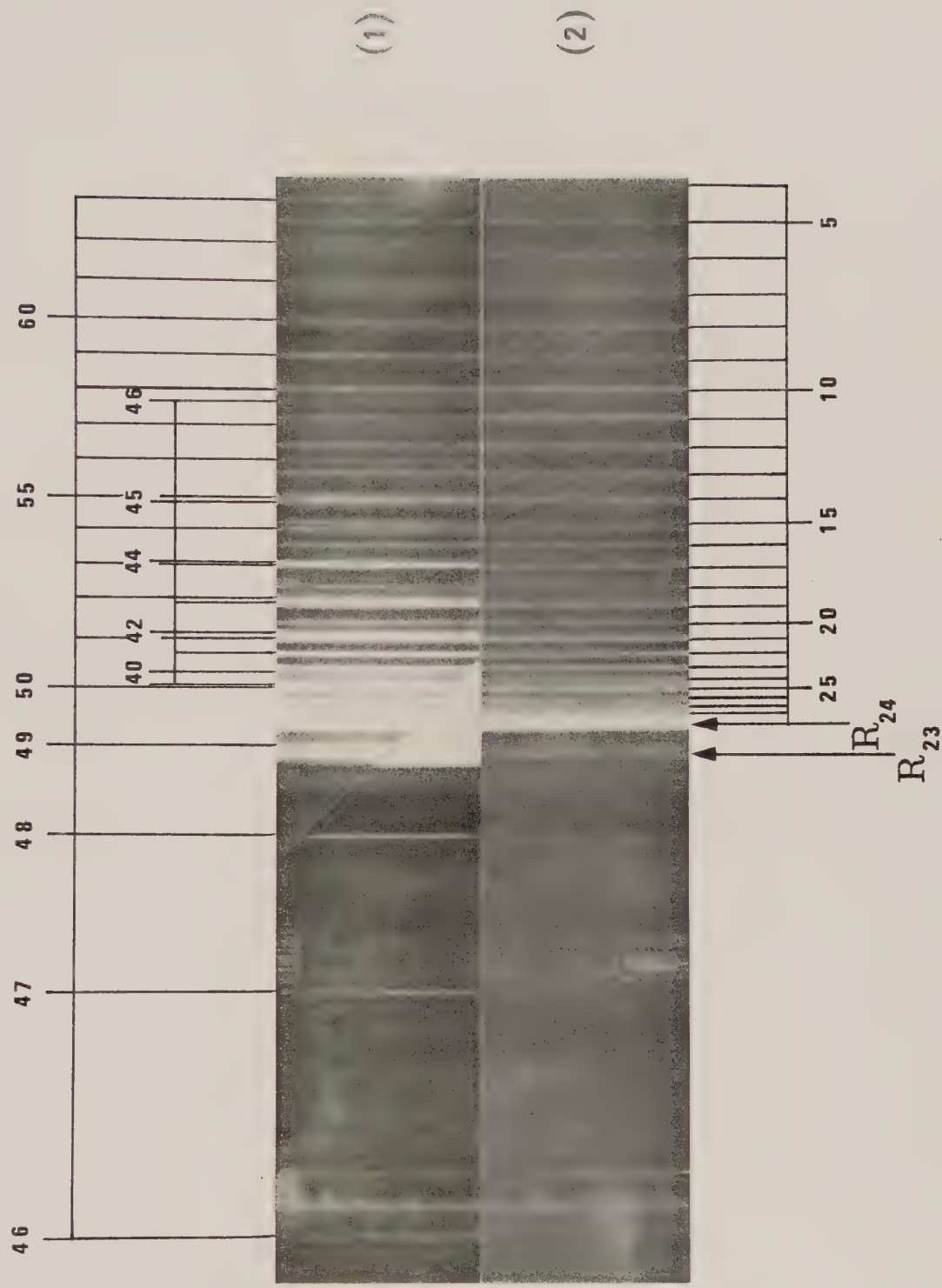


Fig. 3

CHAPITRE III

ETUDE VIBRATIONNELLE

Vingt-trois bandes de longueurs d'onde comprises entre 3830 et 4315 Å ont été identifiées sur nos spectrogrammes. Cinq arêtes (3978,4 Å, 4094,0 Å, 4105,8 Å, 4241,8 Å, 4252,5 Å) avaient déjà été observées (2) et attribuées à la molécule LuO. Il faut noter que l'arête 3978,4 Å n'apparaît pas sur nos clichés; elle doit être attribuée au cyanogène étant donné le mode d'excitation qui avait été utilisé alors (arête 3984,6 Å du système violet "comet tail"). Chacune des bandes se compose de deux doubles arêtes dont les nombres d'ondes sont regroupés dans le tableau I.

On a ainsi pu mettre en évidence trente arêtes doubles et obtenir une première valeur de l'écart hyperfin. La valeur trouvée est : $4b \simeq 0.65 \text{ cm}^{-1}$.

1. Tableau de DESLANDRES.

La classification des nombres d'ondes des arêtes R_{13} est donnée dans le tableau II en fonction du nombre quantique de vibration de l'état supérieur v' et de celui de l'état inférieur v'' . Nous avons choisi l'arête R_{13} parce qu'elle se trouve à proximité (quelques unités en cm^{-1}) de l'origine ν_0 . Elle est d'autre part plus intense que l'arête R_{24} .

Les perturbations décrites au chapitre précédent, permettent d'expliquer les variations anormales de la quantité $\Delta G'$. Il en résulte une assez grande incertitude sur la détermination des constantes de vibration relatives à l'état excité.

On a pu obtenir avec une bonne précision les valeurs $\Delta G''$ qui sont identiques à celles trouvées dans les deux autres systèmes β et γ (4). Cela montre que l'état inférieur est commun pour les trois systèmes.

Les bandes de la séquence $\Delta v = 0$ sont les plus intenses; l'intensité décroît cependant très vite et on ne les observe pas au delà de la bande (2-2)

Les séquences $\Delta v = \pm 1$ et $\Delta v = -2$ sont plus faibles mais plus développées. Une seule bande (8-5) de la séquence $\Delta v = -3$ apparaît. Aucune bande avec $\Delta v = +2$ n'a été observée.

Dans les progressions v' , la séparation entre les deux bandes les plus intenses est faible (parabole de Condon peu ouverte) ce qui explique le nombre peu important des bandes observées (principe de Franck-Condon). On peut en déduire d'autre part, que les minimums des courbes de potentiel des deux états de la transition correspondent à des distances internucléaires très voisines.

2. Constantes de vibration.

On constate que les écarts $\Delta G''_{v+\frac{1}{2}}$ de l'état inférieur sont bien représentés par une loi de variation linéaire : $\Delta G''_{v+\frac{1}{2}} = 844,54 - 6,28 (v'' + 1)$ (figure 4)

En négligeant le coefficient $\omega''_e y''_e$ et en identifiant avec la relation :

$$\Delta G''_{v+\frac{1}{2}} = \omega''_e - 2 \omega''_e x''_e (v + 1)$$

on obtient :

$$\begin{aligned}\omega''_e &= 844,54 \text{ cm}^{-1} \\ \omega''_e x''_e &= 3,14 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

Ces valeurs sont proches de celles données par d'autres auteurs (1), (3).

Les perturbations observées dans l'état excité ne permettent d'obtenir que des valeurs approchées des constantes de vibration. Elles ont été déduites de la représentation graphique de ΔG en fonction de v (figure 4).

$$\Delta G'_{v+\frac{1}{2}} \approx 765 - 9 (v' + 1)$$

d'où l'on déduit :

$$\begin{aligned}\omega'_e &\approx 765 \text{ cm}^{-1} \\ \omega'_e x'_e &\approx 4,5 \text{ cm}^{-1}\end{aligned}$$

On peut représenter les nombres d'ondes des arêtes R_{13} observées par la formule :

$$\begin{aligned}v(v', v'') &= v_e + \omega'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega'_e x'_e \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad - \omega''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + \omega''_e x''_e \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\end{aligned}$$

avec :

$$v_e = v_{00} - \left(\frac{1}{2} \omega'_e - \frac{1}{4} \omega'_e x'_e\right) + \left(\frac{1}{2} \omega''_e - \frac{1}{4} \omega''_e x''_e\right)$$

soit :

$$\begin{aligned}v(v', v'') &= 24443,1 + 765 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 4,5 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad - 844,5 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 3,1 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\end{aligned}$$

Les limites de dissociation des deux états sont données par :

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} \quad \text{ce qui fournit les valeurs :}$$

$$D_e'' \simeq 56800 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et} \quad D_e' \simeq 32200 \text{ cm}^{-1}$$

En prenant T_e'' comme origine des énergies, nous avons :

$$T_e' = \nu_e \simeq 24440 \text{ cm}^{-1}$$

Les constantes de vibration relatives aux deux états sont regroupées dans le tableau III

Tableau III

	état inférieur (cm^{-1})	état excité (cm^{-1})
ω_e	844,5	765
$\omega_e x_e$	3,1	4,5
D_e	56800	32200
T_e	0	24440
Energie de dissociation	56800	57000
état	$^2\Sigma_{b\beta S}$	$^2\Sigma_{b\beta J}$

Remarque 1 : La constante $\omega_e'' = 844,5$ est voisine de celle trouvée pour l'un des états de LaO ou de GdO (12). Il semble que pour tous les oxydes des terres rares l'état fondamental ait une constante vibrationnelle de cet ordre.

Remarque 2 : Les valeurs données pour l'état excité ne sont pas déperturbées. Il semble toutefois que l'énergie de dissociation soit la même pour les deux états. Cette énergie de dissociation est très voisine de la valeur 58300 cm^{-1} obtenue par spectrométrie de masse (13).

Tableau 1

Arêtes du système $^2\Sigma \longrightarrow ^2\Sigma$ de LuO

v', v''	(cm^{-1})	v', v''	(cm^{-1})	v', v''	(cm^{-1})
0,0	24 419,5	3,1		5,6	
	18,9				23 177,5
	24 407,0		25 813,4		23 168,6
	06,4		12,7		67,9
0,1	23 583,3	3,2		6,4	
	82,7				
	23 569,3		24 994,1		25 497,8
	68,7		93,3		97,1
1,0		3,4		6,5	24 692,1
					91,5
	25 174,2		23 349,8		24 684,6
	73,5		49,2		84,0
1,1	24 340,1	4,2	25 716,2	7,5	
	39,4		15,5		25 394,8
	24 335,6		25 708,6		25 388,7
	35,0		08,0		88,2
1,2	23 508,9	4,3	24 890,9	7,6	
	08,3		90,3		
	23 504,1		24 882,8		24 581,8
			82,1		81,2
2,1	25 081,8	4,5		8,5	
	81,2		23 259,2		
	25 076,2		23 250,6		26 082,8
	75,6		49,9		
2,2		5,3	25 615,4	8,6	
			14,7		
	24 243,4		25 608,0		25 275,8
	42,8		07,4		75,1
2,3	23 423,8	5,4			
	23,1				
	23 417,9		24 788,5		
	17,2		87,8		



Tableau de Deslandres : Arêtes R_{13} du système

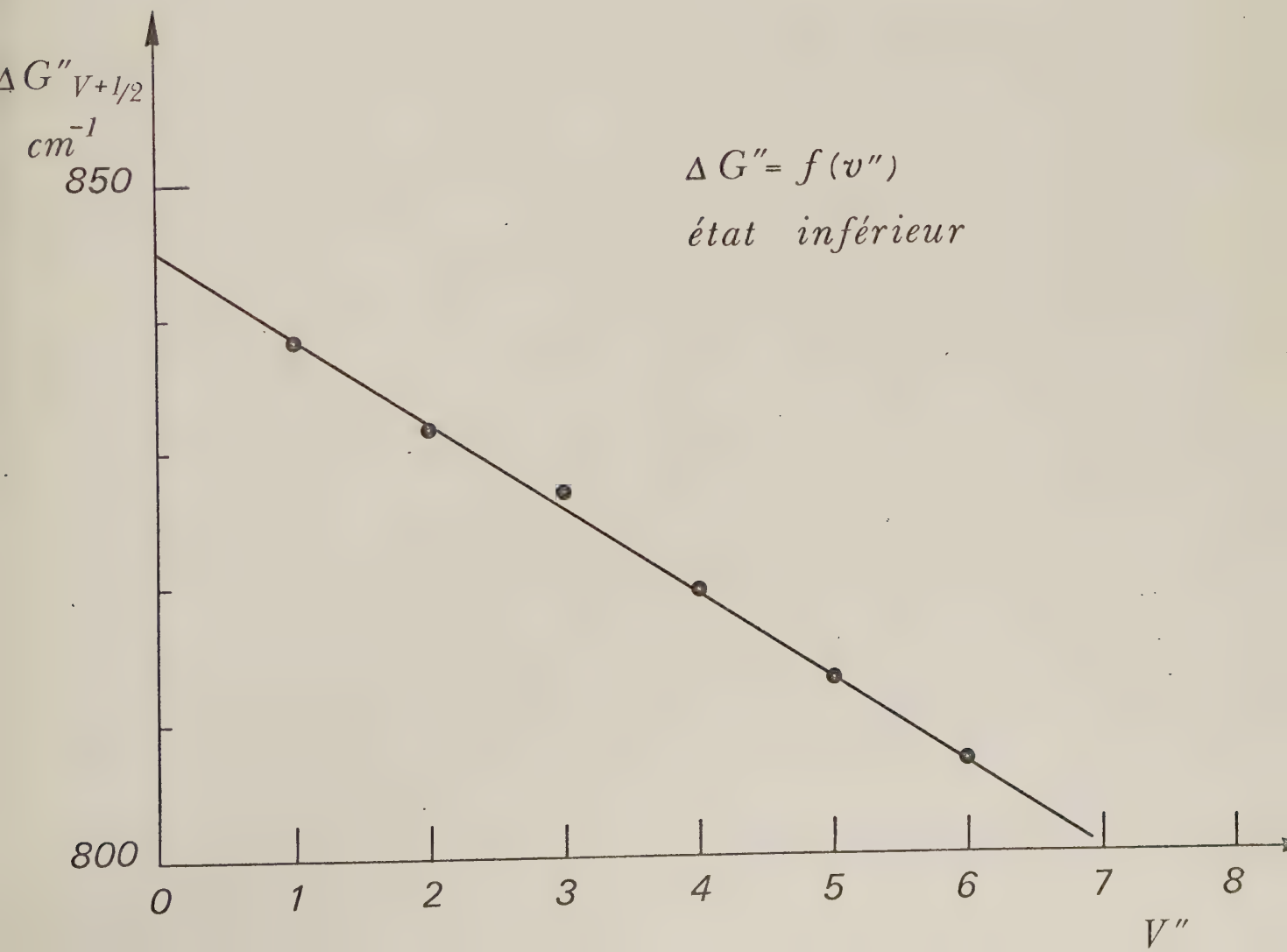
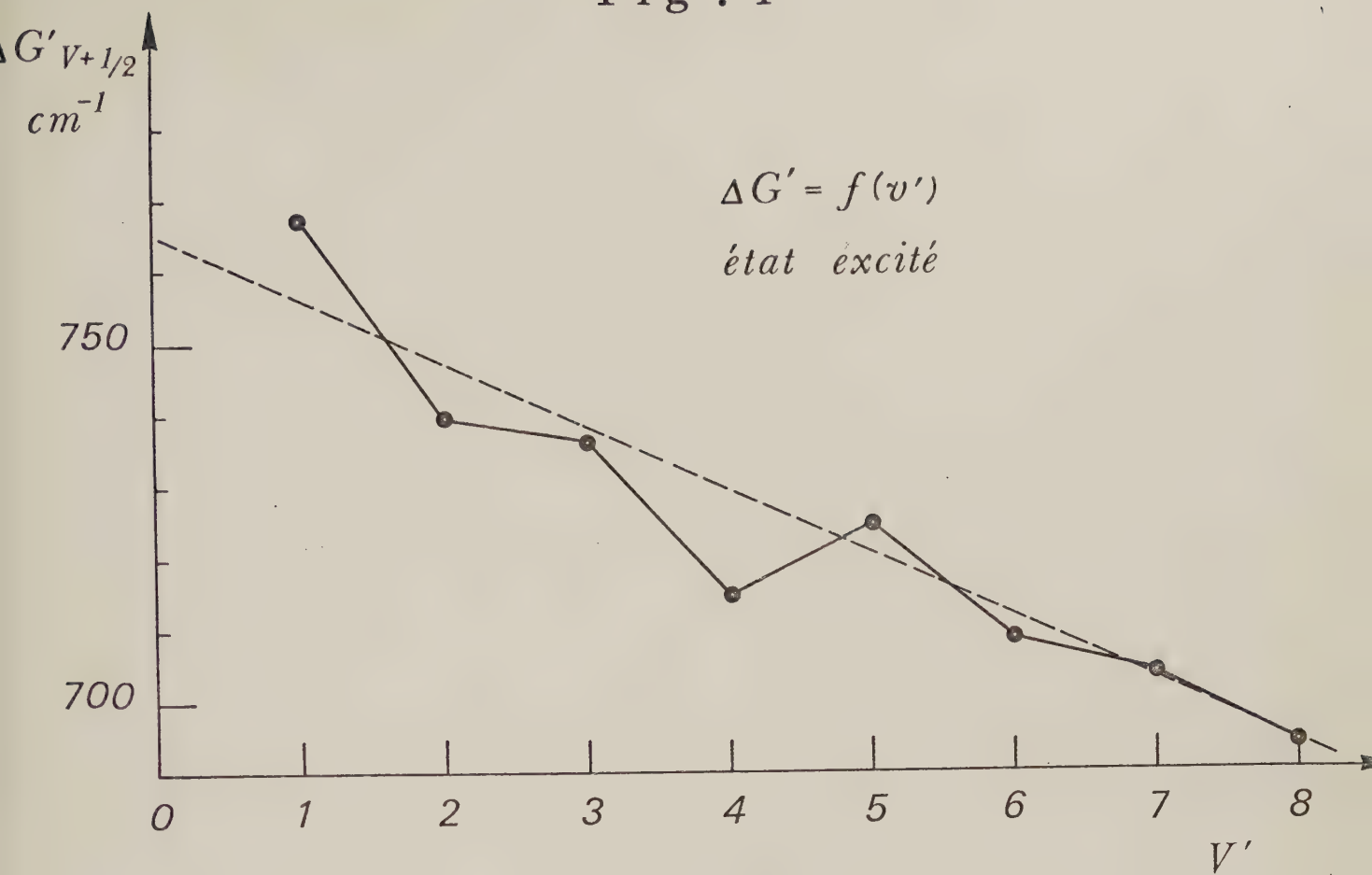
$$^2\Sigma_{b\beta J} \rightarrow ^2\Sigma_{b\beta S} \text{ de LuO}$$

$\begin{smallmatrix} v'' \\ v' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7
0	24407,0 {837,7}	23569,3 {767,2} + {766,3}						
1	25174,2 {838,6}	24335,6 {831,5}	23504,1 {740,6} + {739,3}					
2		25076,2 {832,8}	24243,4 {825,5}	23417,9 {737,2}				
3		25813,4 {819,3}	24994,1 {714,5}		23349,8			
4			25708,6 {825,8}	24882,8 {819,5}	23250,6 {812,7}			
5				725,2	+ {725,0}			
6				25608,0 {819,5}	24788,5 {813,0}	23168,6 {806,9}		
7					{709,3} + {709,0}	+ {709,0}		
8					25497,8 {813,2}	24684,6 {704,1} + {704,2}		
9						25388,7 {806,9}	24581,8 {694,1} + {694,0}	
10						26082,8 {807,0}	25275,8	

Tableau II



Fig . 4





CHAPITRE IV

ETUDE THEORIQUE

DE LA TRANSITION ${}^2\Sigma_{b\beta J} \longrightarrow {}^2\Sigma_{b\beta S}$

L'aspect des diverses bandes nous a conduit à envisager une transition $^2\Sigma \rightarrow ^2\Sigma$ pour interpréter le système violet; le dédoublement des raies en composantes équidistantes quelque soit N qui est dû uniquement à l'état inférieur, puisque l'on observe le même phénomène dans les autres systèmes ayant cet état en commun, s'explique si l'on admet qu'il relève d'un cas de couplage $b\beta S$. La structure magnétique hyperfine se traduit alors par un dédoublement constant de chaque niveau. Aucune variation de l'écart $4b$ entre les raies des branches P_{24} et P_{23} n'a pu être décelée (seule la branche P_{23} est suffisamment intense pour permettre des mesures assez précises).

Pour l'état excité, la grande valeur du dédoublement de spin observée, montre avec certitude que l'on est en présence d'un couplage $b\beta J$.

Comme nous le verrons lors de l'étude de la structure rotationnelle de la bande (0-0) l'hypothèse d'une transition $^2\Sigma b\beta J \rightarrow ^2\Sigma b\beta S$ permet une interprétation satisfaisante de l'ensemble des raies observées.

Remarque. L'état $^2\Sigma b\beta S$ déjà observé comme état fondamental de la molécule LaO (6) (14), (molécule qui présente en outre, dans la même région spectrale, une transition du même type) est certainement aussi l'état fondamental, étant donné l'identité entre les structures électroniques du Lutécium et du lanthane.

1. - Cas de couplage.

L'état fondamental et l'état excité appartiennent au cas b de HUND comme tous les états Σ puisqu'alors la composante Λ du moment angulaire orbital des électrons étant nulle, le spin électronique n'est plus couplé à l'axe internucléaire. Le spin nucléaire se couple alors selon le modèle $b\beta S$ pour l'état inférieur et $b\beta J$ pour l'état excité (voir figure 5).

1.1. Etat fondamental : cas $b\beta S$.

En première approximation, le terme de Fermi d'interaction hyperfine :

$$W_G = b I.S = \frac{b}{2} [G(G+1) - S(S+1) - I(I+1)]$$

conduit à un dédoublement constant des niveaux de rotation. En effet, le spin nucléaire du Lutécium étant $\frac{7}{2}$ nous avons :

$$G = I + S = \frac{7}{2} \pm \frac{1}{2}$$

Il y a deux sous-niveaux principaux correspondant à $G = 3$ et $G = 4$, le premier sept fois dégénéré et le second neuf fois. Si l'on tient compte de l'interaction spin-rotation $\gamma'' N.G.$ la distance des composantes hyperfines au centre de gravité de la raie est donnée par (15) :

$$W_4 = + \frac{7}{4} b + \frac{1}{16} \gamma'' [F(F+1) - N(N+1) - 20]$$

$$W_3 = - \frac{9}{4} b - \frac{1}{16} \gamma'' [F(F+1) - N(N+1) - 12]$$

1.2. Etat excité : cas $b\beta J$.

Les interactions spin-rotation et spin-spin donnent (15) :

$$W_2 = - \frac{1}{2} \gamma' (N'+1) - \frac{1}{2} (b' + \frac{c'}{2N'+1}) \frac{[F'(F'+1) - (N'+1/2)(N'+1/2) - 6 \cdot 3/4]}{2N'+1}$$

$$W_1 = \frac{1}{2} \gamma' N' + \frac{1}{2} (b' + \frac{c'}{2N'+3}) \frac{[F'(F'+1) - (N'+1/2)(N'+3/2) - 6 \cdot 3/4]}{2N'+1}$$

L'interaction de Fermi étant certainement faible par rapport à l'interaction spin-spin on a : $b' \simeq -\frac{2}{3} c'$.

1.3. Largeur et intensité des raies.

On a reporté sur la figure 6 les écarts correspondant aux interactions hyperfines. La règle de sélection $\Delta F = \Delta N = \pm 1$ montre que les raies P_{23} , R_{23} , P_{14} , R_{14} doivent apparaître plus larges que les raies P_{24} , R_{24} , P_{13} , R_{13} si les constantes b' et γ'' ont une valeur suffisante.

Les élargissements observés montrent que b' et γ'' doivent être de signes contraire.

Bien que les mesures d'intensité soient facilitées par la stabilité de la source, (la détermination du gamma du film peut se faire directement à partir de plusieurs poses de différents temps connus (16), il est difficile de déterminer le rapport d'intensité entre deux composantes dont l'une est élargie. Si ce rapport est calculé à partir des maximums la partie correspondant à $G = 4$ est environ 3 fois moins intense que celle pour laquelle $G = 3$. Il est vraisemblable que le rapport réel est moins élevé, mais il est certainement très supérieur à la valeur théorique $9/7$. On peut expliquer ceci par un défaut de couplage dans l'état fondamental. Si l'on compare le schéma d'une transition $^2\Sigma b\beta J \rightarrow ^2\Sigma b\beta S$ avec celui d'une transition $^2\Sigma b\beta J \rightarrow ^2\Sigma b\beta J$ classique (17) dont les composantes hyperfines ne sont pas séparées, on voit que, si l'état fondamental présente une certaine tendance $b\beta J$, les quatre branches P_{23} , P_{14} , R_{23} , R_{14} doivent s'atténuer c'est-à-dire que les rapports d'intensité $\frac{P_{23}}{P_{24}}$ ou $\frac{R_{23}}{R_{24}}$ et $\frac{R_{14}}{R_{13}}$ ou $\frac{P_{14}}{P_{13}}$ tendent vers zéro. On explique ainsi, et il est en outre possible de le montrer directement (15), la faible intensité des quatre branches précédentes. La mesure directe de l'écart hyperfin dans l'état fondamental, n'a pas permis néanmoins de mettre en évidence une variation de ce dernier.

Le tableau IV montre les intensités relatives de diverses branches obtenues à partir d'enregistrements densitométriques. (Pour des raies de nombre quantique voisin de 30).

Tableau IV

branche :	P_{24}	R_{13}	R_{24}	P_{13}	P_{23}	R_{23}
intensité relative:	16	12	3	4	4	0,7

On peut remarquer que le rapport d'intensité entre les branches P_{24} et R_{13} est très voisin de $9/7$.

COUPLAGE DES VECTEURS $\vec{N}, \vec{I}, \vec{S}$
cas $(b\beta J)$ et $(b\beta S)$ pour un état $\Sigma (\Lambda = 0)$

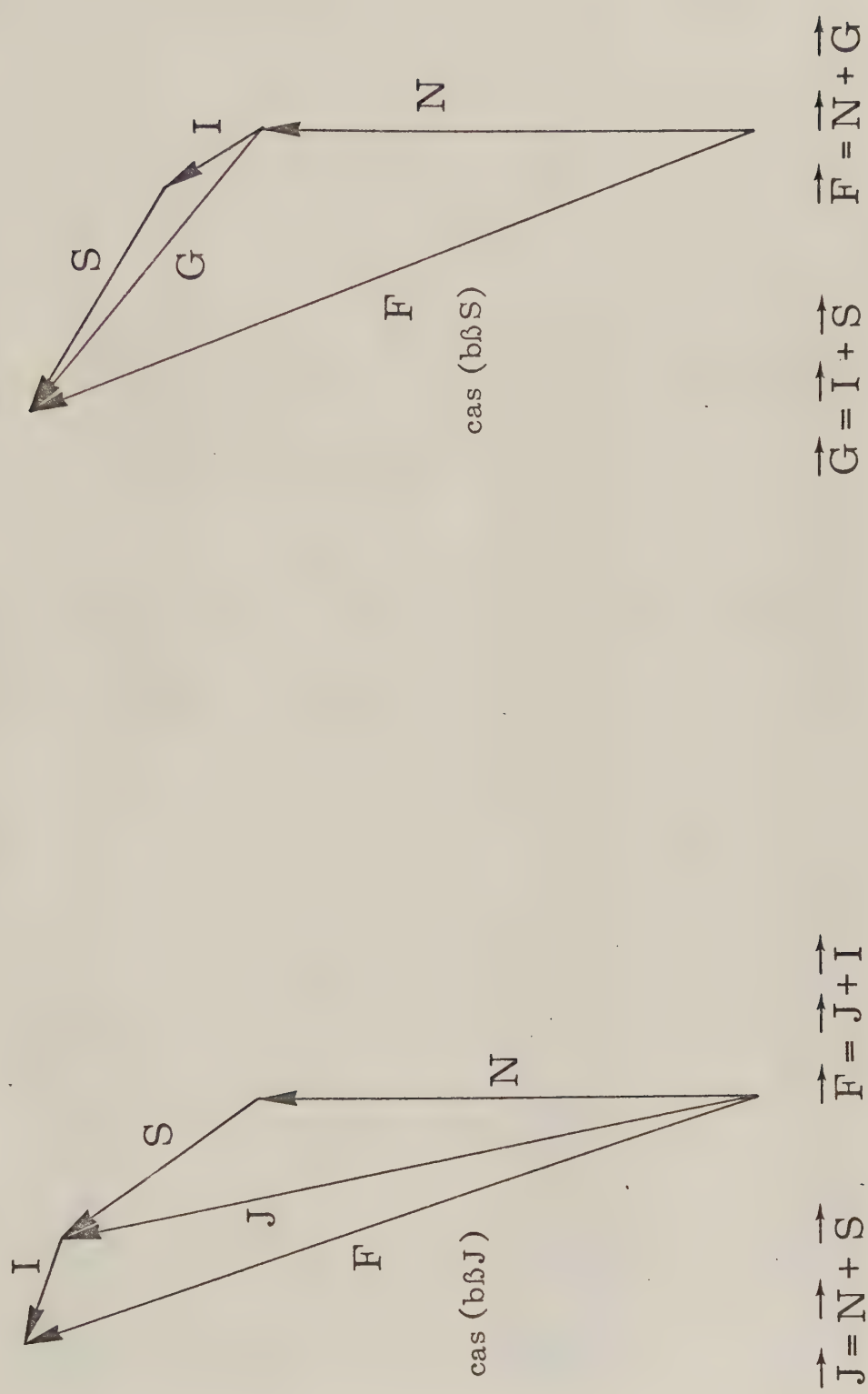


Fig. 5

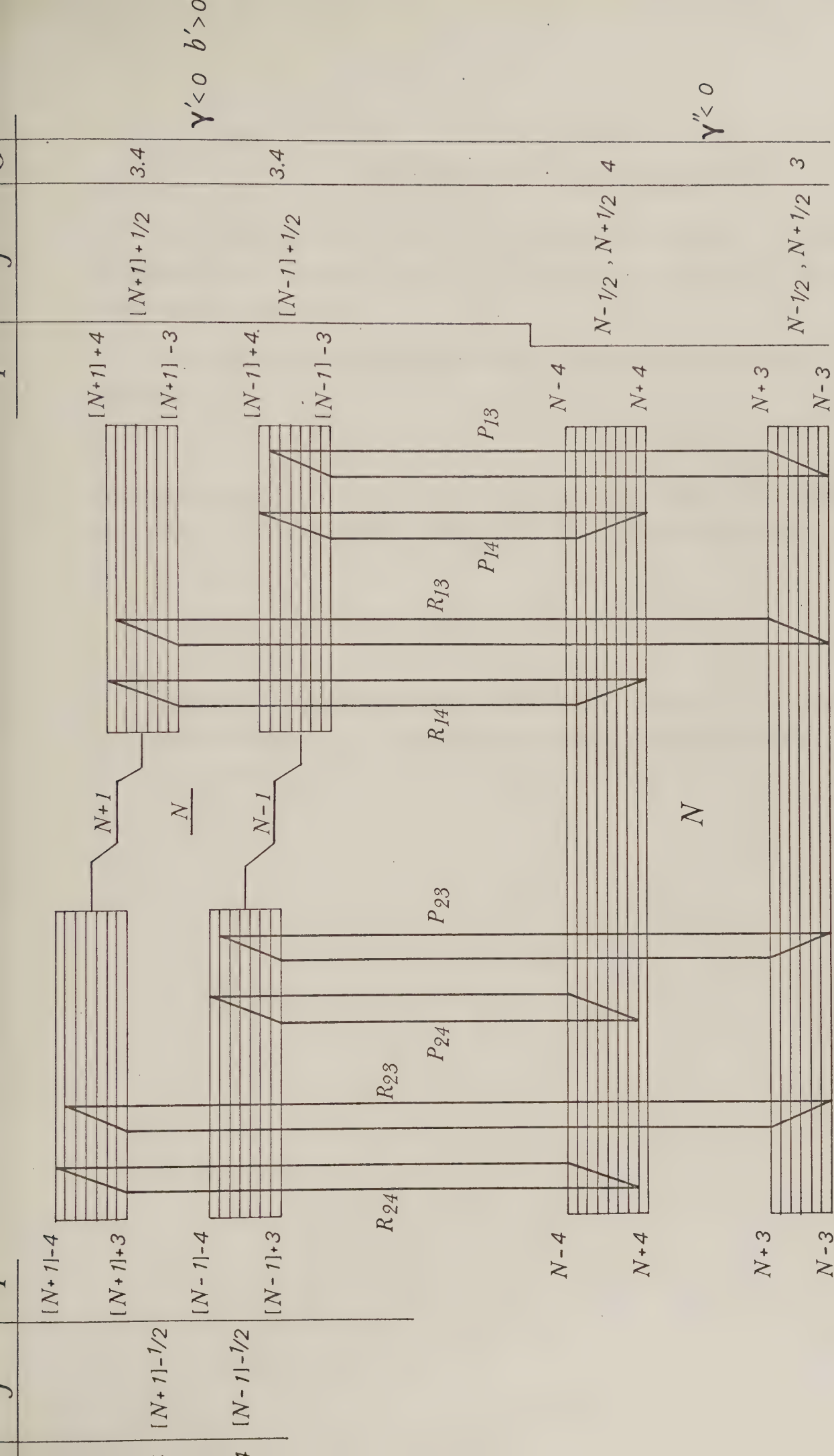


Fig. 6

2 - Diagramme de la transition

Sur la figure 7 sont comparés les diagrammes d'une transition $^2\Sigma \longrightarrow ^2\Sigma$ classique et d'une transition $^2\Sigma \text{ b } \beta \text{ J} \longrightarrow ^2\Sigma \text{ b } \beta \text{ S}$. Les composantes hyperfines n'ont pas été représentées.

Les huit branches qui sont effectivement observées se déduisent des règles de sélection :

$$\Delta N = \pm 1, \quad \Delta J = 0, \pm 1$$

en admettant que l'on ait, dans l'état fondamental, pour chacune des composantes $G = 3$ et $G = 4$ du niveau de rotation N les deux valeurs possibles de J , à savoir $N + \frac{1}{2}$ et $N - \frac{1}{2}$.

Toutefois, si l'état fondamental ne relève pas d'un cas $\text{b } \beta \text{ S}$ pur mais présente une certaine tendance $\text{b } \beta \text{ J}$, l'une des valeurs tend à devenir prépondérante, à savoir, $N - 1/2$ pour le niveau $G = 4$ et $N + 1/2$ pour le niveau $G = 3$.

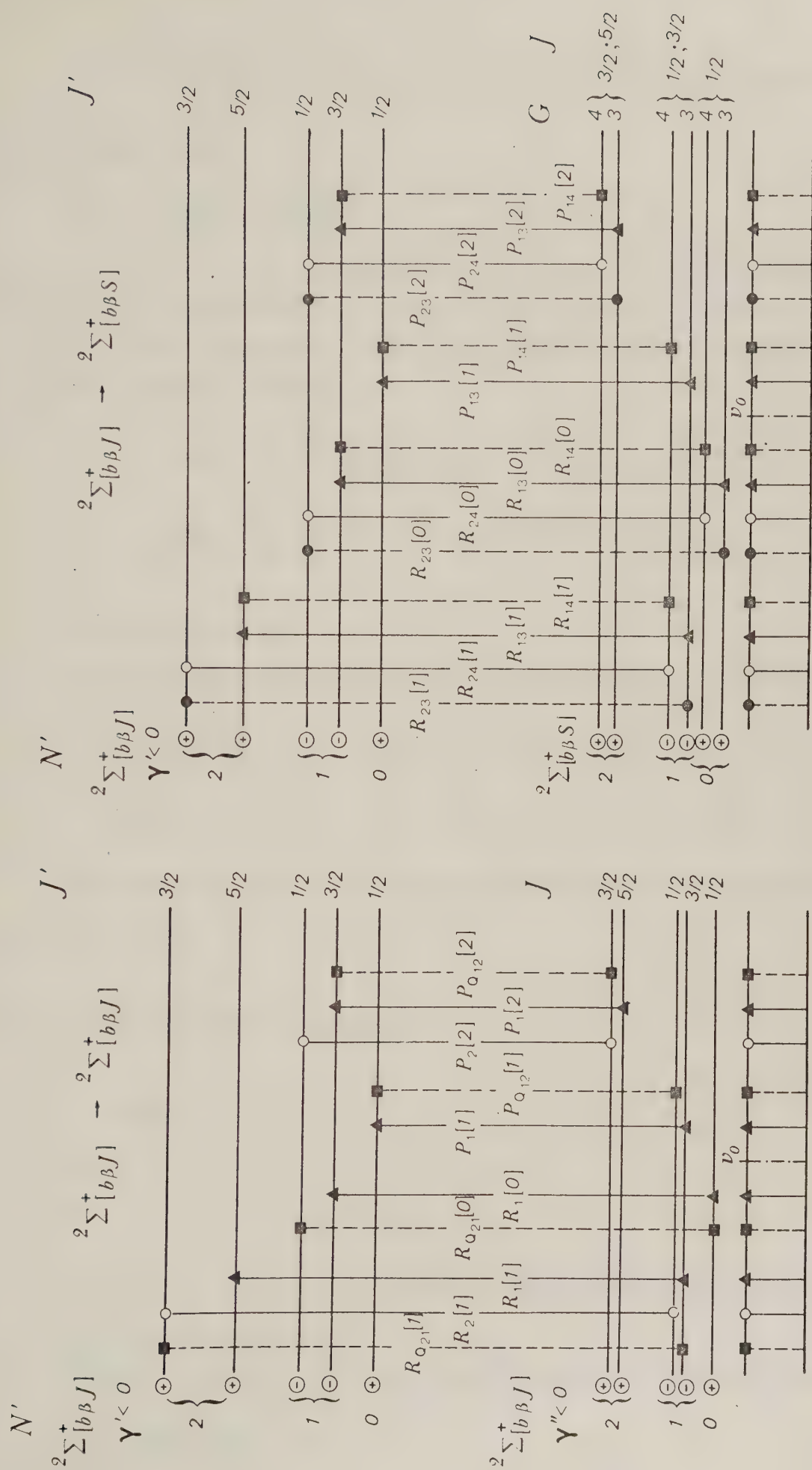


Fig. 7

3- Termes spectraux et calcul des différentes branches.

3.1. Termes spectraux.

3.1.1. Etat fondamental.

Nous avons vu que le couplage $b\beta S$ conduisait à un dédoublement des niveaux de rotation, le déplacement ainsi obtenu étant $-\frac{9}{4}b$ pour la composante $G = 3$ et $+\frac{7}{4}b$ pour la composante $G = 4$. Si l'on adopte le modèle du rotateur non rigide les termes spectraux s'écrivent :

$$F''_3(N) = B''_v N(N+1) - D''_v N^2(N+1)^2 - \frac{9}{4}b$$

$$F''_4(N) = B''_v N(N+1) - D''_v N^2(N+1)^2 + \frac{7}{4}b$$

3.1.2. Etat excité.

Les termes de rotation pour les états $^2\Sigma$ dans le cas $b\beta J$ sont donnés par (17) :

$$F'_1(N) = B'_v N(N+1) + \frac{1}{2}\gamma' N - D'_v N^2(N+1)^2$$

$$F'_2(N) = B'_v N(N+1) - \frac{1}{2}\gamma'(N+1) - D'_v N^2(N+1)^2$$

Les termes F'_1 et F'_2 se rapportant respectivement aux composantes $J'' = N' + \frac{1}{2}$ et $J' = N' - \frac{1}{2}$.

3.2. Calcul des différentes branches.

- Branches R : $\Delta N = 1$

$$R_{24}(N) = \nu_o + F'_2(N+1) - F''_4(N)$$

$$R_{13}(N) = \nu_o + F'_1(N+1) - F''_3(N)$$

$$R_{24}(N) = \nu_o + 2B' - \gamma' - \frac{7}{4}b + (3B' - B'' - \frac{\gamma'}{2})N + (B' - B'')N^2 - 2(D' + D'')(N+1)^3 - (D' - D'')(N+1)^4$$

$$R_{23}(N) = R_{24}(N) + 4b$$

$$R_{13}(N) = \nu_o + 2B' + \frac{\gamma'}{2} + \frac{9}{4}b + (3B' - B'' + \frac{\gamma'}{2})N + (B' - B'')N^2 - 2(D' + D'')(N+1)^3 - (D' - D'')(N+1)^4$$

$$R_{14}(N) = R_{13}(N) - 4b$$

- Branches P : $\Delta N = - 1$

$$P_{24}(N) = \nu_o + F'_2 (N - 1) - F''_4 (N)$$

$$P_{13}(N) = \nu_o + F'_1 (N - 1) - F''_3 (N)$$

$$P_{24}(N) = \nu_o - \frac{7}{4}b - (B' + B'' + \frac{\nu'}{2})N + (B' - B'')N^2 + 2(D' + D'')N^3 - (D' - D'')N^4$$

$$P_{23}(N) = P_{24}(N) + 4b$$

$$P_{13}(N) = \nu_o - \frac{\nu'}{2} + \frac{9}{4}b - (B' + B'' - \frac{\nu'}{2})N + (B' - B'')N^2 + 2(D' + D'')N^3 - (D' - D'')N^4$$

$$P_{14}(N) = P_{13}(N) - 4b.$$

Ces différentes formules ne sont qu'approchées. Les constantes D' et D'' qui s'introduisent dans les coefficients des termes en N et en N^2 ont été négligées. Les calculs montreront plus loin que cette approximation est entièrement justifiée.

CHAPITRE V

ANALYSE ROTATIONNELLE DE LA BANDE (0-0)

La possibilité de faire varier la température de la source a facilité l'analyse rotationnelle de la bande (0-0). En effet, la comparaison de deux clichés obtenus à des températures très différentes permet de distinguer deux raies voisines, l'une de nombre quantique de rotation élevé, l'autre de petit nombre quantique. L'intensité de la première est plus forte à température élevée; à basse température c'est la raie de petit nombre quantique qui est alors intense. Cela est particulièrement avantageux dans le cas où l'une des raies à identifier est déplacée par perturbation, aucune confusion ne pouvant ainsi être faite entre les raies P_{24} , R_{13} et P_{13} , ou encore entre les premières raies R_{24} et celles fortement déplacées du retour de la même branche.

Les différentes branches étant alors connues, il reste à déterminer la numérotation absolue de chaque raie. Les nombres d'ondes des raies de rotation d'une bande dépendent à la fois de chacune des constantes des états électroniques concernés; il est cependant possible de calculer à partir de ces nombres d'ondes des grandeurs qui ne dépendent que d'un seul des états considérés. On peut, en effet, vérifier que les différences : $R_{24}(N-1) - P_{24}(N+1)$ ou $R_{13}(N-1) - P_{13}(N+1)$ représentent la différence des termes spectraux $F''_4(N+1) - F''_4(N-1)$ ou $F''_3(N+1) - F''_3(N-1)$ notée $\Delta_2 F''(N)$.

On a la relation :

$$\Delta_2 F''(N) = 4 B'' \left(N + \frac{1}{2}\right) - 8 D'' \left(N + \frac{1}{2}\right)^3$$

ou bien :

$$\frac{\Delta_2 F''(N)}{4(N+1/2)} = B'' - 2 \left(N + \frac{1}{2}\right)^2 D''$$

Dans le deuxième membre de cette dernière expression, le terme en D'' est très petit devant le terme B'' et peut être entièrement négligé, tout au moins pour des valeurs peu élevées de N .

Ces résultats ont été utilisés pour attribuer le nombre quantique de chaque raie, qui n'est connu qu'à quelques unités près par l'examen du spectre. On calcule la grandeur $\frac{\Delta_2 F''(N)}{4(N+1/2)}$ pour chaque valeur de N , dans le cas des différentes numérotations possibles des branches P et R. Celle-ci doit rester constante lorsque l'attribution est exacte. Notons que toutes les raies, y compris les raies déplacées par perturbation, peuvent être utilisées, la différence $\Delta_2 F''(N)$ ne faisant intervenir que l'état fondamental non perturbé.

Dans le cas du retour de la branche R_{24} où les raies sont fortement déplacées (certaines étant même rejetées en avant de l'arête) nous avons calculé, par les formules de combinaison, les nombres d'ondes des raies à repérer à partir de la branche P_{24} bien connue parce que très intense, mais dont la numérotation absolue après le centre de la perturbation était incertaine. Une seule attribution pour cette dernière a permis de rendre compte de toutes les raies de la branche R_{24} . Il n'a pas été possible d'utiliser ce procédé pour numéroter les raies R_{13} après le centre de perturbation les raies P_{13} correspondantes n'ayant pu être observées. Seule une étude détaillée de la perturbation a permis d'affecter une numérotation.

1- Détermination des constantes

La connaissance complète des états intervenant dans la transition observée nécessite la détermination des constantes : B'' , D'' , b pour l'état $^2\Sigma_{b\beta S}$ et B' , D' , γ' , ν pour l'état $^2\Sigma_{b\beta J}$. Ces constantes peuvent être obtenues de deux façons: soit à partir de formules de combinaison, soit à partir des termes spectraux. Le nombre de différences combinées possibles étant limité par la présence d'une perturbation d'une part, et d'autre part plusieurs raies n'ayant pu être mesurées en raison de recouvrements, notamment au voisinage des arêtes, il a paru intéressant, afin d'utiliser toutes les raies observées, de déterminer les constantes de l'état excité à partir des termes spectraux, la précision étant ainsi améliorée.

Dans les deux cas, les constantes sont déterminées à partir de relations de la forme $\Delta = a + bx$ où x n'est fonction que de N , a et b ne dépendent que des constantes à déterminer et où Δ est la différence des nombres d'ondes de deux transitions ou de deux termes spectraux. Δ peut aussi dépendre de N . Les coefficients a et b sont obtenus par une méthode de moindres carrés qui consiste à rendre minimum la somme des carrés des écarts de chaque point à la droite $\Delta = a + bx$. Pour tenir compte d'éventuelles erreurs expérimentales dues à l'imprécision des mesures de certaines raies, on supprime le plus mauvais point et on recalcule a et b . On recommence ainsi, jusqu'à stabilisation de a et de b .

1.1. Etat fondamental : B'' , D'' , $4b$.

Les constantes B'' et D'' sont obtenues à partir des différences combinées habituelles qui s'écrivent compte tenu des termes spectraux admis :

$$\begin{aligned} \Delta_2 F''(N) &= R_{24}(N-1) - P_{24}(N+1) \\ &= R_{13}(N-1) - P_{13}(N+1) \\ &= 4 B''(N+\frac{1}{2}) - 8 D''(N+\frac{1}{2})(N^2+N+1) \\ &\approx B''(4N+2) - \frac{D''}{8}(4N+2)^3 \end{aligned}$$

On a tracé la droite :

$$\frac{\Delta_2 F''(N)}{4N+2} = B'' - \frac{D''}{8} (4N+2)^2$$

en fonction de $(4N+2)^2$. La pente et l'ordonnée à l'origine donnent les valeurs de D'' et B'' . Sur la figure 8 on a représenté la variation $\Delta_2 F''(N)$ en fonction de $4N+2$. On voit qu'il n'existe pas de perturbation dans la zone correspondante. La valeur trouvée de la constante B''_0 est la même que celle trouvée pour le même état dans la transition ${}^2\Pi_{3/2} \rightarrow {}^2\Sigma_0(4)$, confirmant ainsi les conclusions de l'étude vibrationnelle et de l'étude de la structure hyperfine.

La constante b peut être déterminée directement par la différence $P_{23}(N) - P_{24}(N)$. La valeur obtenue est peu précise en raison de la largeur des raies $P_{23}(N)$ et de leur faible intensité. Nous avons obtenu la valeur $4b = 0.662 \text{ cm}^{-1}$ par la moyenne de vingt-quatre différences. Une valeur plus sûre ne peut être obtenue qu'indirectement en n'utilisant que les raies fines.

1.2. Etat excité : γ' , B' , D' , ν_0

Les valeurs des constantes B'' et D'' étant connues avec précision, on a pu obtenir pratiquement tous les termes spectraux de l'état excité malgré l'absence de mesure pour un certain nombre de raies. On a déterminé en fait les quantités :

$$\begin{aligned} E'_1(N) &= \nu_0 + \frac{9}{4}b + F'_1(N) = R_{13}(N-1) + B''(N-1)N - D''(N-1)^2 N^2 \\ &= P_{13}(N+1) + B''(N+1)(N+2) - D''(N+1)^2 (N+2)^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{et } E'_2(N) &= \nu_0 - \frac{7}{4}b + F'_2(N) = R_{24}(N-1) + B''(N-1)N - D''(N-1)^2 N^2 \\ &= P_{24}(N+1) + B''(N+1)(N+2) - D''(N+1)^2 (N+2)^2 \end{aligned}$$

En raison de la perturbation, seules les raies non déplacées ont pu être utilisées: c'est ainsi que nous nous sommes limités aux raies de nombre quantique inférieur à 40 dans l'état 1 et inférieur à 30 dans l'état 2.

La constante γ' est obtenue immédiatement par la relation $E'_2(N) - E'_1(N) = -\gamma' N - \frac{\gamma'}{2} - 4b$ qui est une fonction linéaire de N (figure 9). L'ordonnée à l'origine $(-4b - \frac{\gamma'}{2})$ permet d'avoir une valeur de la quantité $4b$. On a pu vérifier que vers $N = 60$, γ' reprenait la même valeur.

$$\begin{aligned} \text{Les quantités } E'_1(N) - \frac{1}{2} \gamma' N &= B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 + \nu_0 + \frac{9}{4}b \\ E'_2(N) + \frac{1}{2} \gamma'(N+1) &= B'N(N+1) - D'N^2(N+1)^2 + \nu_0 - \frac{7}{4}b \end{aligned}$$

sont alors utilisées pour déterminer B' , D' , ν_0 et $4b$ en les ajustant en fonction de $N(N+1)$ par un polynôme du second degré. On a pu en outre vérifier que la constante B' avait la même valeur dans les états 1 et 2 à $0,00004 \text{ cm}^{-1}$ près.

Remarque. Les constantes γ' et B' ont été calculées quoique avec une précision moindre par les relations de combinaison classiques :

$$\begin{aligned} R_{24}(N) - R_{13}(N) &= -\gamma' N - \frac{3}{2} \gamma' - 4b & (\\ P_{24}(N) - P_{13}(N) &= -\gamma' N + \frac{\gamma'}{2} - 4b & (\end{aligned} \quad \text{Pour } \gamma'$$

$$\begin{aligned} \text{et } R_{24}(N) - P_{24}(N) &= 4B'(N+\frac{1}{2}) - 8D'(N+\frac{1}{2})^3 - \gamma' & (\\ R_{13}(N) - P_{13}(N) &= 4B'(N+\frac{1}{2}) - 8D'(N+\frac{1}{2})^3 + \gamma' & (\end{aligned} \quad \text{pour } B'$$

On a tracé (figure 10) les droites $R_{24}(N) - P_{24}(N)$ et $R_{13}(N) - P_{13}(N)$ en fonction de $(4N+2)$.

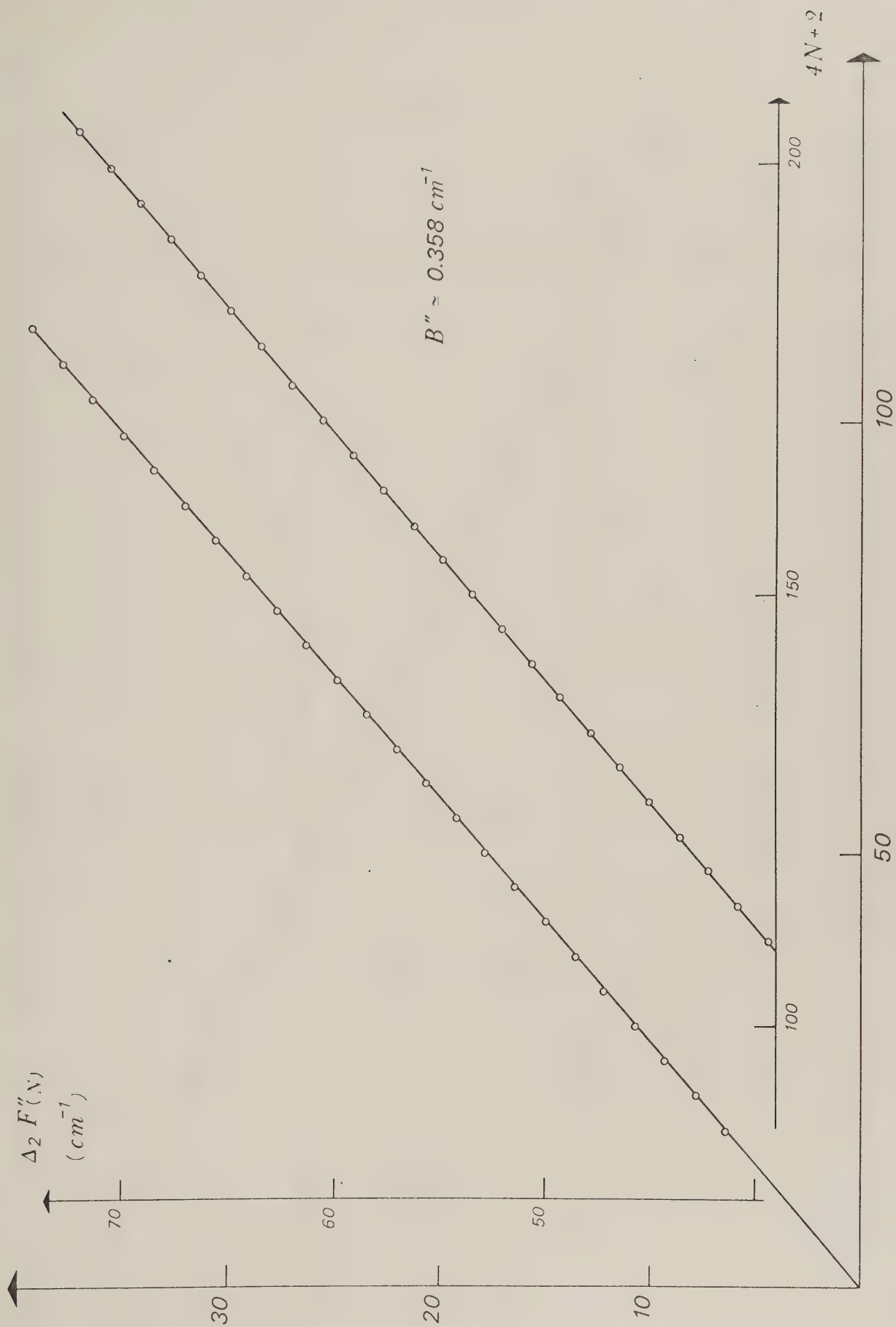


Fig. 8

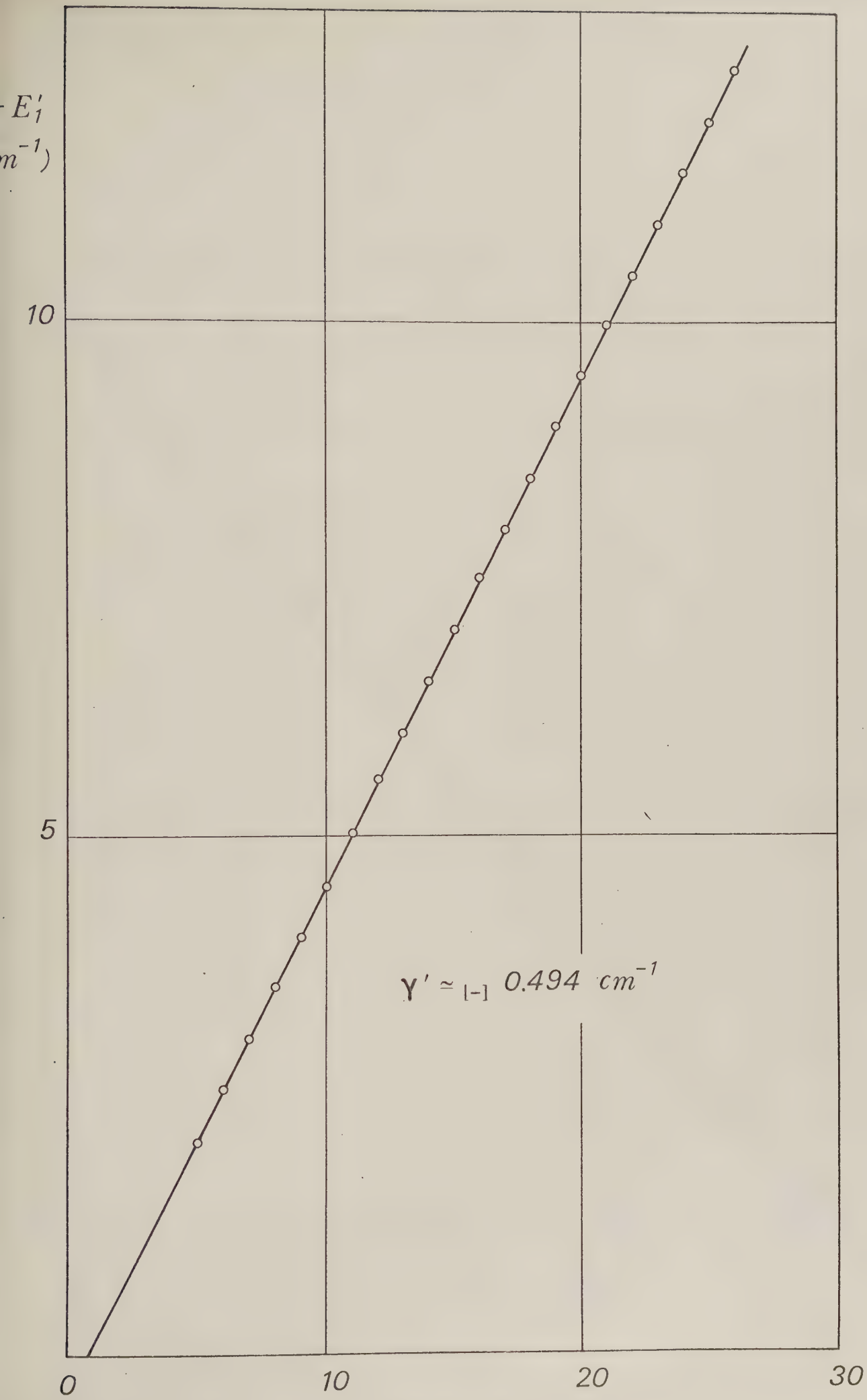


Fig. 9

N

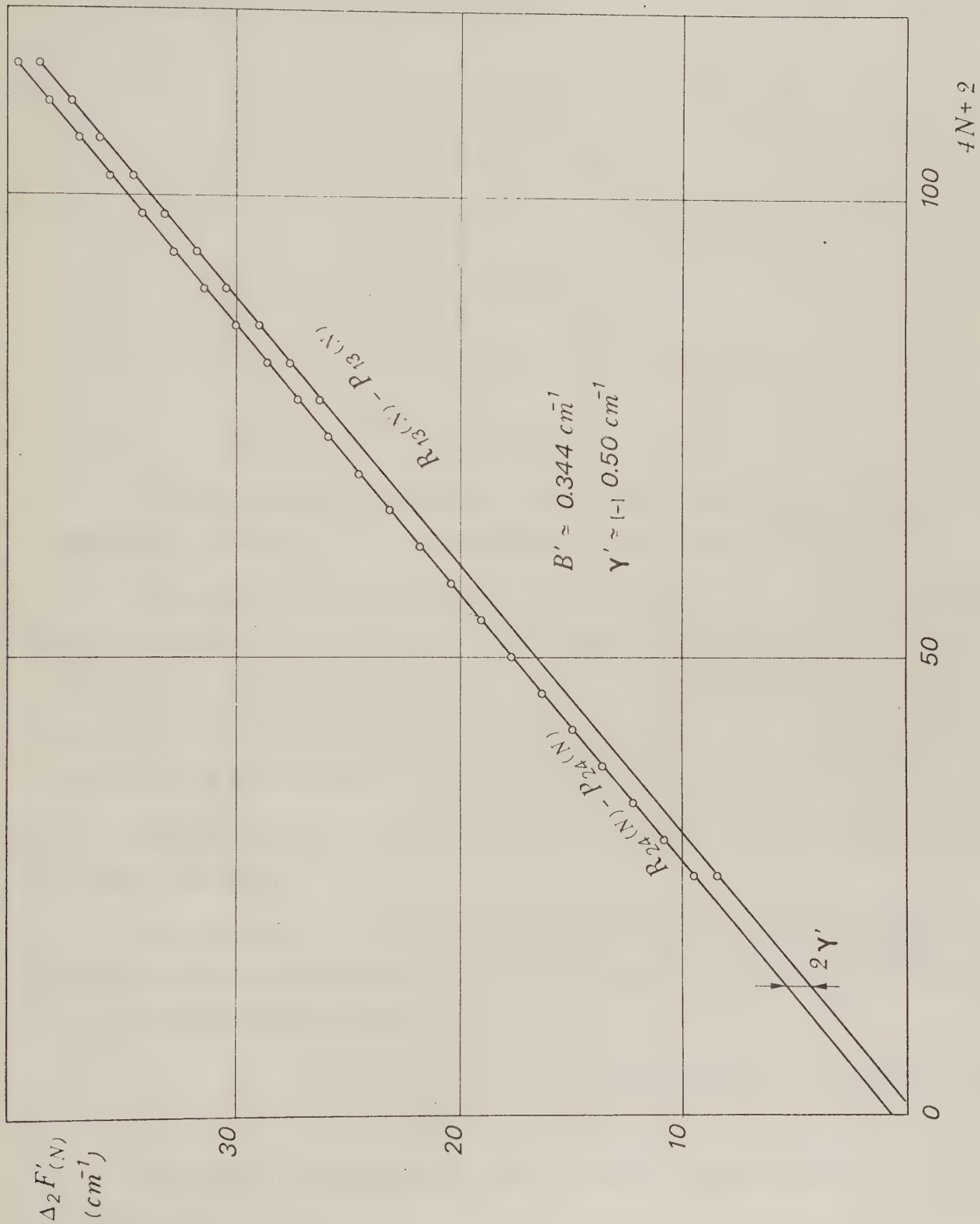


Fig. 10

2 - Résultats

Les résultats suivants ont été obtenus :

$$\begin{aligned} 4b &= 0.663 \pm 0.003 \text{ cm}^{-1} \\ B''_0 &= 0.35806 \pm 0.00005 \text{ cm}^{-1} \\ D''_0 &= (0.255 \pm 0.005) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B'_0 &= 0.34411 \pm 0.00005 \text{ cm}^{-1} \\ D'_0 &= (0.297 \pm 0.007) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \\ \gamma'_0 &= (-) 0.4940 \pm 0.0007 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_0 &= 24402.900 \pm 0.010 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Nous verrons dans le prochain chapitre que la valeur déperturbée de la constante B'_0 ne diffère pas de façon sensible de celle trouvée ci-dessus.

L'incertitude relativement importante sur la position de l'origine en valeur absolue est due à un léger décalage entre le spectre moléculaire et le spectre de référence. Ce décalage ne peut pas être connu car les raies atomiques internes du spectre moléculaire sont souvent très intenses donc larges, et leur longueur d'onde n'est donnée qu'avec une précision bien inférieure à celle des raies de référence.

On peut comparer les valeurs expérimentales des constantes D'_0 et D''_0 avec les valeurs théoriques.

Les constantes D_v des niveaux de vibration d'un même état électronique sont très proches de la constante D_e dont la valeur est liée aux autres constantes B_e et ω_e de cet état par la relation :

$$D_e = \frac{4 B_e^3}{\omega_e^2} \quad \text{si l'on utilise le modèle du rotateur non rigide.}$$

En prenant les valeurs de B'_0 et B''_0 comme valeurs approchées de B'_e et B''_e on obtient :

$$D'' \approx 0.257 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

$$D' \approx 0.278 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$$

L'accord entre ces valeurs et celles mesurées est très satisfaisant, ce qui montre que l'énergie potentielle de chacun des deux états est bien représentée dans l'approximation anharmonique par une courbe de Morse, tout au moins dans les premiers niveaux de vibration.

3- Reconstitution du spectre

On a recalculé l'ensemble des raies à partir des formules théoriques des branches données au chapitre 4, et des constantes trouvées. Dans le tableau V, on a comparé les nombres d'ondes expérimentaux et les valeurs calculées pour chacune des branches observées. L'accord est très bon, sauf au voisinage de la perturbation. L'écart commence à apparaître vers $N = 40$ dans les branches faisant intervenir l'état 1, et vers $N = 30$ dans les branches faisant intervenir l'état 2. Pour des valeurs de N inférieures à ces limites, l'écart quadratique moyen entre les raies théoriques et mesurées est de 0.008 cm^{-1} , ce qui est comparable à la précision des mesures (tableau V).

On a regroupé dans le tableau ci-dessous les valeurs mesurées et calculées des arêtes:

Tableau VI

Arête	Valeur mesurée (cm^{-1})	Valeur calculée (cm^{-1})
R_{23}	24419.48	24419.57
R_{24}	24418.85	24418.91
R_{13}	24406.94	24406.98
R_{14}	24406.33	24406.32

Les arêtes R_{23} et R_{24} expérimentales diffèrent quelque peu des arêtes théoriques. Cela s'explique par le fait que les raies formant ces arêtes sont déplacées par la perturbation.

Tableau V

N	P ₁₃ exp.	e.q.m	P ₁₃ cal.	P ₂₄ exp.	e.q.m	P ₂₄ cal.
1			24402.557			
2			401.566			24401.644
3			400.547			401.120
4			399.500			400.567
5	24398.425	3	398.425			399.986
6	397.37		397.322	24399.40(0)		399.378
7	396.198	6	396.191	398.749	5	398.742
8	395.028		395.033	398.073	9	398.078
9	393.846	10	393.847	397.37(0)	5	397.386
10	392.65	2	392.632	396.68(0)	17	396.666
11	391.41		391.390	395.925	4	395.918
12	390.108		390.120	395.132	2	395.142
13	388.81(5)		388.822	394.347	2	394.339
14	387.52		387.497	393.514	3	393.507
15	386.146		386.143	392.654	2	392.648
16	384.764	4	384.761	391.763	2	391.761
17	383.33(2)		383.352	390.848	2	390.845
18	381.921		381.914	389.899	4	389.902
19	380.447	5	380.449	388.937	2	388.931
20	378.93	3	378.955	387.932	5	387.932
21	377.436		377.434	386.906	3	386.905
22	375.877	6	375.885	385.853	3	385.850
23	374.320		374.307	384.764	4	384.767
24	372.706	3	372.702	383.662	6	383.656
25	371.068	7	371.069	382.522	5	382.517
26	369.42(0)		369.407	381.342	5	381.350
27	367.721		367.718	380.157	5	380.155
28	365.998	4	366.000	378.936	3	378.932
29	364.259	10	364.255	377.678	5	377.680
30	362.476		362.481	376.387	6	376.401
31	360.70(5)		360.679	375.079	3	375.093
32	358.854		358.849	373.732	4	373.757
33	357.008		356.990	372.361	4	372.393
34	355.126		355.104	370.954	4	371.001
35	353.23(0)		353.189	369.513	3	369.581
36	351.253		351.246	368.044	4	368.132
37	349.285		349.274	366.541	5	366.655
38	347.281		347.274	365.000	3	365.149
39	345.24(7)		345.246	363.419	6	363.615
40	343.19(7)		343.190	361.789	7	362.053
41	341.09(4)		341.105	360.130	10	360.463
42				358.384	9	358.843
43				356.592	4	357.196

Tableau V (suite)

N	P ₂₄ exp.	e.q.m	P ₂₄ cal.
44	24354.685	6	24355.520
45	352.651	3	353.815
46	350.381	7	352.081
47	347.685		350.319
48	44.109-62.035		348.528
49	355.351		346.709
50	350.588		344.861
51	347.205		342.983
52	344.477		341.077
53	342.078		339.143
54	339.814		337.179
55	337.639		335.186
56	335.46(5)		333.164
57	333.35(0)		331.113
58	331.12(3)		329.032
59	329.04(0)		326.923
60	326.92(1)		324.784
61	324.78(0)		322.616
62	322.58(5)		320.419
63	320.35(4)		318.192
64	318.12(4)		315.936
65	315.90(5)		313.650
66	313.59(9)		311.334

Tableau V (suite)

N	R ₁₃ exp.	e.q.m	R ₁₃ cal	R ₂₄ exp.	e.q.m	R ₂₄ cal.
1	24404.12(8)		24404.127			24404.700
2	404.49(7)		404.512			405.579
3	404.84(8)		404.870			406.431
4	405.19(2)		405.199	24407.23(7)		407.254
5	405.49(4)		405.501	408.057	23	408.050
6	405.76(0)		405.774	408.809	9	408.818
7			406.020	409.545	7	409.558
8			406.237	410.271	8	410.270
9			406.427	410.953	4	410.954
10			406.588	411.620	9	411.609
11			406.721	412.242	6	412.237
12			406.827	412.843	8	413.837
13			406.904	413.420	6	413.409
14			406.953	413.957	9	413.952
15			406.975	414.468	7	414.468
16			406.968	414.957	9	414.955
17			406.932	415.413	9	415.414
18			406.869	415.854	2	415.845
19	24406.76(9)		406.777	416.245	11	416.248
20	406.64(6)		406.658	416.624	6	416.623
21	406.51(7)		406.510	416.976	6	416.969
22	406.33(7)		406.333	417.297	7	417.287
23	406.121	6	406.129	417.590	6	417.576
24	405.887	6	405.896	417.85(1)	15	417.838
25	405.625	7	405.634	418.068	8	418.071
26	405.345	5	405.344	418.271	8	418.275
27	405.027	6	405.026	418.450	8	418.451
28	404.670	8	404.679	418.589	9	418.599
29	404.306	3	404.304	418.70(4)		418.718
30	403.907	3	403.900	418.80(4)		418.809
31	403.468	13	403.468			418.871
32	403.007	3	403.007			418.904
33	402.518	3	402.517			418.909
34	402.000	6	401.999			418.884
35	401.448	7	401.452			418.832
36	400.883	4	400.876	24418.59		418.750
37	400.28(5)		400.271	418.45		418.640
38	399.630	7	399.637	418.24(0)		418.500
39	398.958	3	398.975	417.99(6)		418.332
40	398.254	7	398.283	417.64(2)		418.135
41	397.510	6	397.563	417.30(7)		417.909
42	396.70(9)		396.813	416.854		417.653
43	395.92(4)		396.034	416.20(0)		417.369

Tableau V (suite)

N	R ₁₃ exp.	e.q.m	R ₁₃ cal.	R ₂₄ exp.	R ₂₄ cal.
44	24395.132	2	24395.226	24415.38 (0)	24417.055
45	394.172	4	394.389	414.072	416.713
46	393.258	7	393.523	11904-29,85(0)	416.341
47	392.180	6	392.627	424.58(0)	415.939
48	391.080	7	391.702	421.23 (4)	415.508
49	389.899	3	390.748	419.26(0)	415.048
50	388.386	2	389.764	417.99(2)	414.559
51	386.53(0)		388.750	416.97(6)	414.039
52	383.81(4)		387.707	416.12(0)	413.490
53			386.634	415.38(5)	412.912
54			385.531	414.657	412.304
55			384.399	413.891	411.666
56	388.18(2)		383.237	413.17(0)	410.998
57	385.853		382.045	412.43(7)	410.300
58	383.814		380.822	411.62	409.572
59	382.03(5)		379.570	410.95	408.814
60	380.44(7)		378.288	410.20(6)	408.026
61	378.94		376.976	409.35(0)	407.208
62	377.68		375.633	408.51(0)	406.360
63	376.39		374.260	407.64(0)	405.481
64	374.89(4)		372.856		
65	373.48(4)		371.423		
66	372.00(6)		369.958		
67	370.53(2)		368.463		
68	369.04(6)		366.937		
69	367.37(6)		365.381		
70	366.00		363.794		
71	364.25		362.175		
72	362.76(5)		360.526		
73	361.08(0)		358.846		
74	359.40(0)		357.135		
75	357.57(7)		355.392		

Tableau V (suite)

N	P ₂₃ exp.	P ₂₃ cal.	N	P ₂₃ exp.	P ₂₃ cal.
1			26	24382.02	24382.013
2			27	380.82	380.818
3			28	379.60	379.595
4			29	378.34	378.343
5			30	377.06	377.064
6			31	375.72	375.756
7			32	374.32	374.420
8			33	373.00	373.056
9			34	371.61	371.664
10			35	370.26	370.244
11			36	368.70	368.795
12	24395.81	24395.805	37	367.22	367.318
13		395.002	38	365.65	365.812
14	394.16	394.170	39	364.05	364.278
15	393.28	393.311	40	362.47	362.716
16	392.42	392.424	41	360.75	361.126
17	391.50	391.508	42		359.506
18	390.58	390.565	43		357.859
19	389.57	389.594	44	355.34	356.183
20	388.59	388.595	45		354.478
21	387.61	387.568	46	350.99	352.744
22	386.52	386.513	47		
23	385.43	385.430	48		
24	384.32	384.319	49		
25	383.18	383.180	50		

Remarque : Ce tableau rassemble pour chaque raie le nombre d'ondes expérimental en cm^{-1} (vide) et le nombre d'onde calculé. Parmi les nombreux spectres obtenus dans des conditions expérimentales très différentes, cinq ont été retenus. Sur chacun on a adopté la moyenne de plusieurs pointés. On a reporté l'e.q.m. ($\text{cm}^{-1} \times 100$) pour les cinq moyennes correspondantes.

L'écart quadratique moyen entre les cinq valeurs est alors voisin de $0,006 \text{ cm}^{-1}$ pour les raies des branches P_{24} et R_{13} et de $0,009 \text{ cm}^{-1}$ pour celles des branches R_{24} et P_{13} . Pour toutes ces raies, le nombre d'ondes est donné au millième de cm^{-1} près. Pour les raies peu intenses, ou présentant des superpositions, ou encore élargies, il est donné à $0,01 \text{ cm}^{-1}$ près. Pour les raies n'ayant pas été mesurées sur tous les clichés ou dont l'écart quadratique moyen est supérieur à $0,015 \text{ cm}^{-1}$, le dernier chiffre a été mis entre parenthèses.

CHAPITRE VI

ETUDE DES PERTURBATIONS

DU NIVEAU $v = 0$ DE L'ETAT $^2\Sigma_{b\beta J}$

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que de fortes perturbations déplaçaient les deux sous-niveaux de l'état excité de la transition. Les écarts aux formules obtenues à partir du modèle du rotateur non rigide commencent à apparaître vers $N = 40$ pour le sous-niveau F_1 et vers $N = 30$ pour le sous-niveau F_2 (figure 19). La théorie des perturbations montre que le calcul des énergies perturbées W_1 et W_2 nécessite la connaissance des énergies non perturbées W_A et W_B des deux niveaux qui interagissent et du paramètre d'interaction H_{AB} . La détermination directe des quantités W_A , W_B et H_{AB} a présenté de grandes difficultés pour les raisons suivantes :

- les transitions provenant des niveaux perturbateurs n'apparaissent pas: il n'y a pas de valeur de N pour lesquelles on observe à la fois les deux énergies W_1 et W_2 .
- la structure fine ne peut être observée pour des niveaux N élevés (intensité trop faible de la transition et superposition de la bande (1,1)) ce qui ne permet pas de retrouver pour un niveau perturbateur $v + 1$ la perturbation observée pour un niveau v .
- la numérotation absolue des niveaux F_1 après le centre de perturbation n'est connue qu'à une ou deux unités près par l'étude rotationnelle.

Le calcul des constantes déperturbées et des paramètres d'interaction n'a donc pas pu être conduit par les méthodes classiques (HERZBERG 1959) (17), (KOVACS 1969) (18). Ces méthodes ne donnent des résultats précis que si l'on connaît un nombre suffisant de couples d'énergies (W_1 , W_2) relatives à une même valeur de N .

Nous avons été amenés à utiliser une méthode originale qui ne demande la connaissance que d'une seule partie de la courbe (J. MASSOT, J.P. GOURE, J. FIGUET) (19), permettant ainsi d'affecter sans ambiguïté l'attribution des niveaux F_1 après le centre de perturbation.

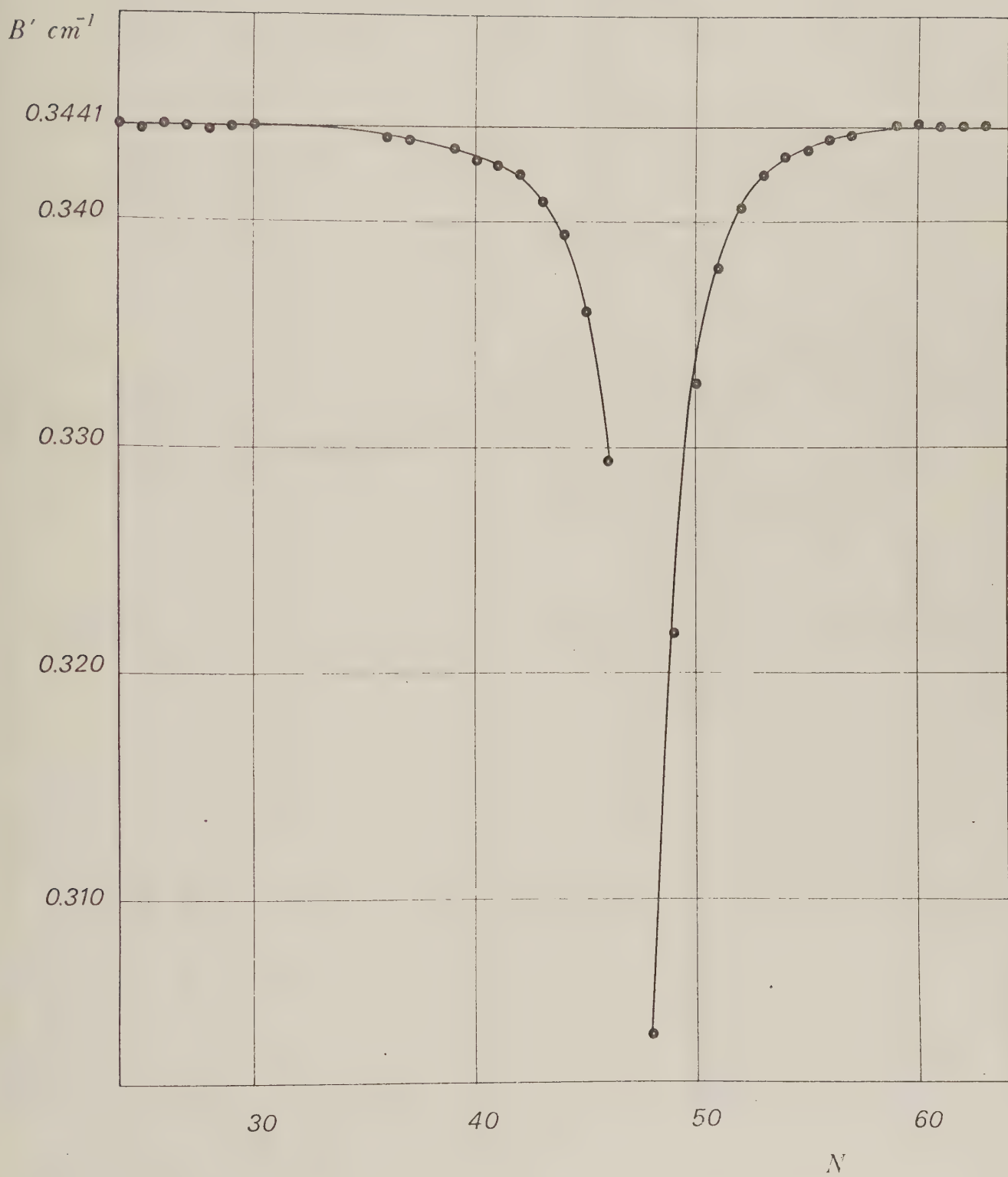


Fig . 11

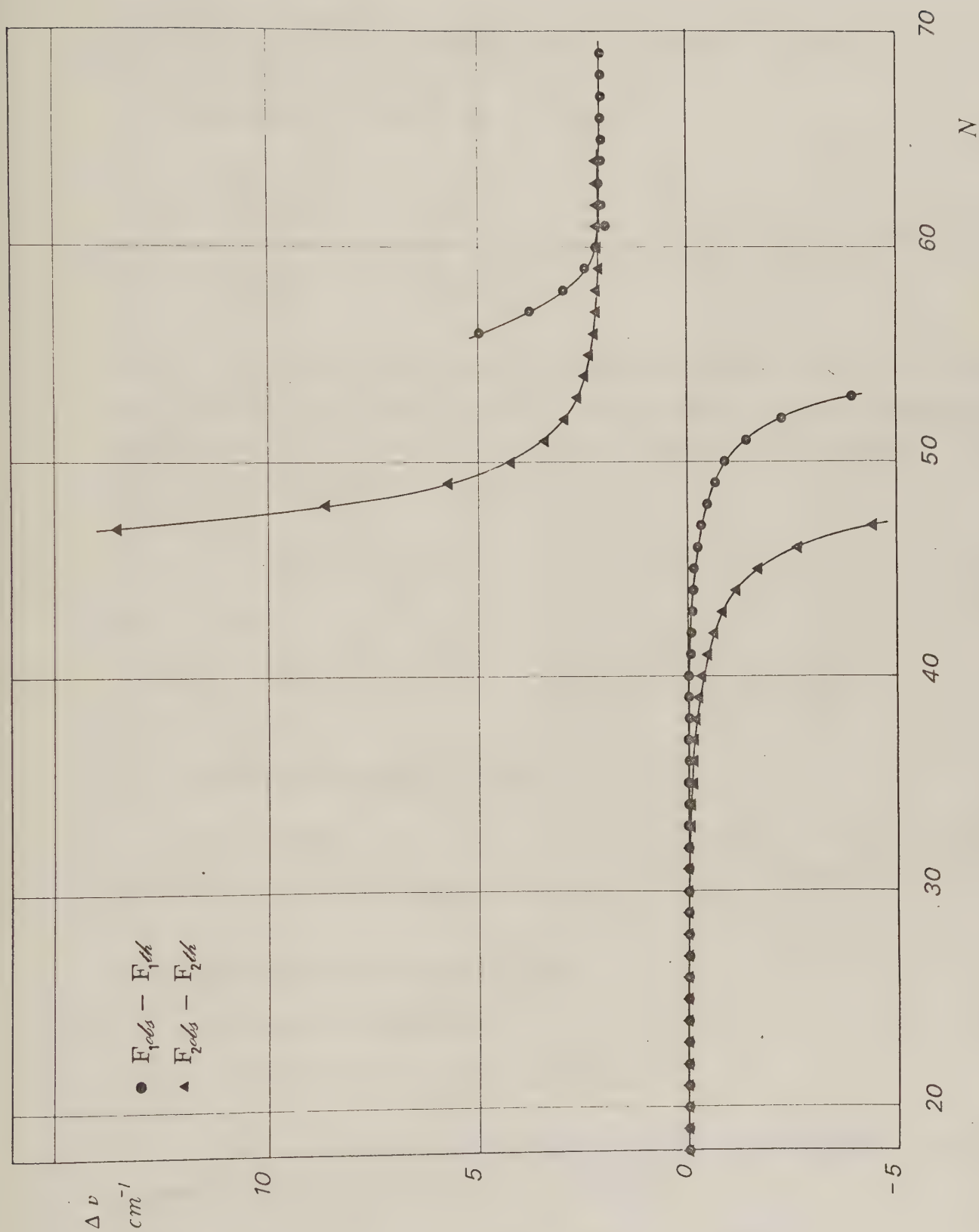


Fig. 12



1- Rappels théoriques et différentes hypothèses possibles

1.1. Relations donnant les énergies : cas de perturbations par paires.

Les énergies se déduisent de la relation :

$$(1) \quad \begin{vmatrix} W_A - W & H_{AB} \\ H_{AB} & W_B - W \end{vmatrix} = 0 \quad \text{Kovacs, Herzberg (17) (18)}$$

où W_A et W_B désignent les énergies non perturbées des deux niveaux qui interagissent et H_{AB} le paramètre d'interaction. H_{AB} peut être constant (cas des perturbations homogènes) ou fonction du nombre quantique J (perturbations hétérogènes). Les énergies perturbées se déduisent de la relation (1).

$$(2) \quad \begin{aligned} W_1 &= \frac{W_A + W_B}{2} + \left[\left(\frac{W_A - W_B}{2} \right)^2 + H_{AB}^2 \right]^{1/2} \\ W_2 &= \frac{W_A + W_B}{2} - \left[\left(\frac{W_A - W_B}{2} \right)^2 + H_{AB}^2 \right]^{1/2} \end{aligned}$$

1.2. Expressions des niveaux d'énergie non perturbés.

Les expressions des niveaux d'énergie non perturbés sont donnés ici dans le cas d'états de doublets en fonction du nombre quantique de rotation.

1.2.1. Etats relevant du cas (a) de Hund.

Les énergies s'expriment par :

$$(3) \quad W(J) = T + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2$$

Dans le cas particulier des niveaux $^2\Pi_{1/2}$, le dédoublement Λ est grand et s'exprime en fonction de $(J + \frac{1}{2})$. On a alors :

$$(4) \quad W(J) = T + BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \pm \frac{1}{2} p (J + \frac{1}{2})$$

1.2.2. Etats relevant du cas (c) de Hund.

Les niveaux d'énergie obéissent à la relation (3).

1.2.3. Etats relevant du cas (b) de Hund.

Les deux sous-niveaux des états de doublets s'expriment en fonction du nombre quantique N :

$$(5) \quad \begin{aligned} W_1(N) &= W_{J-1/2}(N) = T + BN(N+1) - D N^2(N+1)^2 + \frac{1}{2} \gamma N \\ W_2(N) &= W_{J+1/2}(N) = T + BN(N+1) - D N^2(N+1)^2 - \frac{1}{2} \gamma (N+1) \end{aligned}$$

soit en fonction de J :

$$(6) \quad \begin{aligned} W_1(J) &= T + B \left(J^2 - \frac{1}{4} \right) - D \left(J^2 - \frac{1}{4} \right)^2 + \frac{1}{2} \gamma \left(J - \frac{1}{2} \right) \\ W_2(J) &= T + B \left(J^2 + 2J + \frac{3}{4} \right) - D \left(J^2 + 2J + \frac{3}{4} \right)^2 - \frac{1}{2} \gamma \left(J + \frac{3}{2} \right) \end{aligned}$$

1.3. Règles de sélection sur les perturbations.

Ces règles sont les suivantes (17) (18) :

1. les deux états doivent avoir le même nombre quantique de rotation J.

$$\Delta J = 0$$

2. le spin résultant ne peut différer que de 0 ou ± 1

$$\Delta S = 0, \pm 1$$

3. La composante suivant l'axe internucléaire du moment angulaire des deux états ne peut différer que de 0 ou ± 1

$$\Delta \Lambda = 0, \pm 1$$

4. les deux états doivent avoir la même symétrie



Il faut ajouter les règles suivantes :

$\Delta \Sigma = 0, \pm 1$ et $\Delta \Omega = 0, \pm 1$ dans le cas (a) de Hund et $\Delta N = 0, \pm 1$ dans le cas (b).

1.4. Hypothèses sur la nature de l'état perturbateur.

Compte tenu des règles de sélection nous pouvons retenir les diverses hypothèses suivantes :

- | | | |
|-----|------------------------|---|
| (a) | perturbation du type : | $2 \Sigma^{\bar{+}} - 2 \Sigma^{\bar{-}}$ |
| (b) | " " " | $2 \Sigma^{\pm} - 2 \Sigma^{\mp}$ |
| (c) | " " " | $2 \Sigma - 2 \Pi_{1/2}$ |
| (d) | " " " | $2 \Sigma - 2 \Pi_{3/2}$ |
| (e) | " " " | $2 \Sigma - 2 \Pi_{(b)}$ |
| (f) | " " " | $2 \Sigma^{\bar{+}} - 4 \Sigma^{\pm}$ |
| (g) | " " " | $2 \Sigma^{\pm} - 4 \Sigma^{\mp}$ |
| (h) | " " " | $2 \Sigma - 4 \Pi$ |

L'hypothèse (b) peut être éliminée immédiatement ; en effet, comme le montre la figure 13, les centres des perturbations des deux séries F₁ et F₂ de l'état observé auraient lieu pour le même N (donc pour des J différant de une unité) alors que nous les observons distants d'environ six unités.

Pour la même raison l'hypothèse (g) n'a pas été retenue, et de plus il n'y a pas de perturbation en première approximation entre les termes $2 \Sigma^{\pm}$ et $4 \Sigma^{\pm}$ (18). Les hypothèses $2 \Sigma^{\bar{+}} - 2 \Sigma^{\pm}$, $2 \Sigma - 2 \Pi$ (figures 14 et 15) ainsi que (f) et (h) permettent d'expliquer ce décalage.

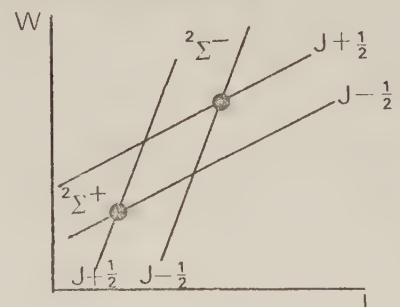
Il semble néanmoins peu probable que les fortes interactions observées soient dues à une perturbation de type (a).

Suivant que l'on envisage l'une ou l'autre de ces hypothèses le paramètre d'interaction est constant ou dépend du nombre quantique J.

1.4.1. L'état 2Σ est perturbé par un état 2Σ de symétrie opposée.

Les perturbations du type : $2 \Sigma^{\pm} - 2 \Sigma^{\mp}$ sont faibles.

Seule $\Delta N = \pm 1$ est possible pour que les règles de symétrie soient respectées.



Alors $H_{AB} = \frac{\tau}{6} \mp b (J + 1/2) \mp \frac{\tau}{6}$
 $H_{AB}^2 = \text{cte}$, en première approximation.

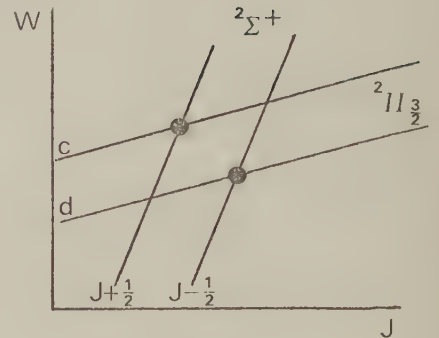
1.4.2. L'état $^2\Sigma$ est perturbé par un état $^2\Pi_{3/2}$ (a).

Quelle que soit la symétrie des deux états,

on a :

$$H_{AB} = -2\eta \sqrt{(J - \frac{1}{2})(J + \frac{3}{2})}$$

H_{AB}^2 est de la forme : $\alpha J(J+1) + \beta$



1.4.3. L'état $^2\Sigma$ est perturbé par un état $^2\Pi_{1/2}$ (a).

$$H(^2\Sigma_{J+1/2}^{\pm}; ^2\Pi_{1/2}^{\mp}) = \xi + 2\eta(J + 3/2)$$

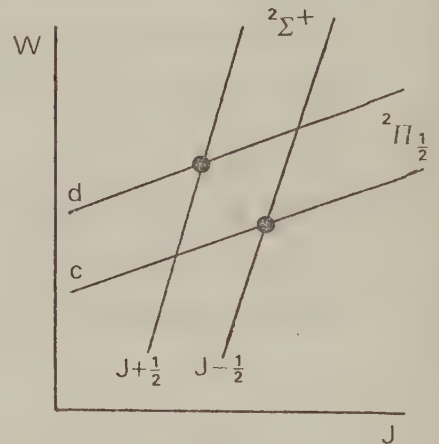
H_{AB}^2 est de la forme :

$$\beta + \alpha(J^2 + 3J) + \gamma J$$

$$H(^2\Sigma_{J-1/2}^{\pm}; ^2\Pi_{1/2}^{\mp}) = \xi - 2\eta(J - 1/2)$$

H_{AB}^2 est de la forme :

$$\beta + \alpha(J^2 - \frac{1}{4}) + \gamma J$$



1.4.4. L'état $^2\Sigma$ est perturbé par un état $^2\Pi$ (b).

$$H(^2\Sigma_{J+1/2}^{\pm}; ^2\Pi_{J+1/2}^{\pm}) = -\sqrt{\frac{J+3/2}{2(J+1/2)}} [\xi + 4\eta(J+1/2)]$$

$$H(^2\Sigma_{J-1/2}^{\pm}; ^2\Pi_{J-1/2}^{\pm}) = -\sqrt{\frac{J-1/2}{2(J+1/2)}} [\xi - 4\eta(J+1/2)]$$

Dans ces deux cas H_{AB}^2 est de la forme approchée : $\beta + \alpha^2 J (J + 2)$

$$\left. \begin{aligned} H \left({}^2\Sigma_{J+1/2}^{+}; {}^2\Pi_{J-1/2}^{\mp} \right) &= \sqrt{\frac{J-1/2}{2(J+1/2)}} \cdot \xi \\ H \left({}^2\Sigma_{J-1/2}^{+}; {}^2\Pi_{J+1/2}^{\mp} \right) &= \sqrt{\frac{J+3/2}{2(J+1/2)}} \cdot \xi \end{aligned} \right\} H_{AB}^2 = \text{cste en première approximation}$$

1.4.5. L'état ${}^2\Sigma$ est perturbé par un état ${}^4\Sigma$ ou un état ${}^4\Pi$.

Dans ces différents cas, H_{AB}^2 est soit constant, soit pratiquement indépendant de J.

Relations exprimant les énergies perturbées dans les différents cas de doublets

$$\left. \begin{aligned} & 2\Sigma^+ - 2\Sigma^- \\ & \left\{ \begin{aligned} & T^+ + \frac{B_A + B_B}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{1}{4} (\gamma_A + \gamma_B) (J - \frac{1}{2}) \pm \left\{ \left[\Delta T + \frac{B_A - B_B}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{1}{4} (\gamma_A + \gamma_B) (J - \frac{1}{2}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2} \quad \text{termes } F_1 \\ & \text{et} \quad \frac{B_A + B_B}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) - \frac{1}{4} (\gamma_A + \gamma_B) (J + \frac{3}{2}) \pm \left\{ \left[\Delta T + \frac{B_A - B_B}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) - \frac{1}{4} (\gamma_A + \gamma_B) (J + \frac{3}{2}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2} \quad \text{termes } F_2 \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

$$2\Sigma^+ - 2\Sigma^- \quad T^+ + \frac{B_A}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{B_B}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) + \frac{\gamma_A}{4} (J - \frac{1}{2}) - \frac{\gamma_B}{4} (J + \frac{3}{2}) \pm \left\{ \left[\Delta T + \frac{B_A}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) - \frac{B_B}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) + \frac{\gamma_A}{4} (J - \frac{1}{2}) - \frac{\gamma_B}{2} (J + \frac{3}{2}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2}$$

$$2\Sigma^- - 2\Pi_{3/2(a)} \quad T^+ + \frac{B_A}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{B_B}{2} J (J+1) + \frac{\gamma_A}{4} (J - \frac{1}{2}) \pm \left\{ \left[\Delta T + \frac{B_A}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) - \frac{B_B}{2} J (J+1) + \frac{\gamma_A}{4} (J - \frac{1}{2}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2}$$

$$T^+ + \frac{B_A}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) + \frac{B_B}{2} J (J+1) - \frac{\gamma_A}{4} (J + \frac{3}{2}) \pm \left\{ \left[\Delta T + \frac{B_A}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) - \frac{B_B}{2} J (J+1) - \frac{\gamma_A}{4} (J + \frac{3}{2}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2}$$

$$2\Sigma^- - 2\Pi_{1/2(a)} \quad T^+ + \frac{B_A}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{B_B}{2} J (J+1) + \frac{\gamma_A}{4} (J - \frac{1}{2}) \pm \frac{1}{4} p (J + \frac{1}{2}) \pm \left\{ \left[\Delta T + \frac{B_A}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) - \frac{B_B}{2} J (J+1) + \frac{\gamma_A}{4} (J - \frac{1}{2}) + \frac{1}{4} p (J + \frac{1}{2}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2}$$

$$T^+ + \frac{B_A}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) + \frac{B_B}{2} J (J+1) - \frac{\gamma_A}{4} (J + \frac{3}{2}) \pm p (J + \frac{1}{2}) \pm \left\{ \left[\Delta T + \frac{B_A}{2} (J^2 + 2J + \frac{3}{4}) - \frac{B_B}{2} J (J+1) - \frac{\gamma_A}{4} (J + \frac{3}{2}) + \frac{1}{4} p (J + \frac{1}{2}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2}$$

avec $T' = (T_A + T_B) / 2$

$$\Delta T = (T_A - T_B) / 2$$

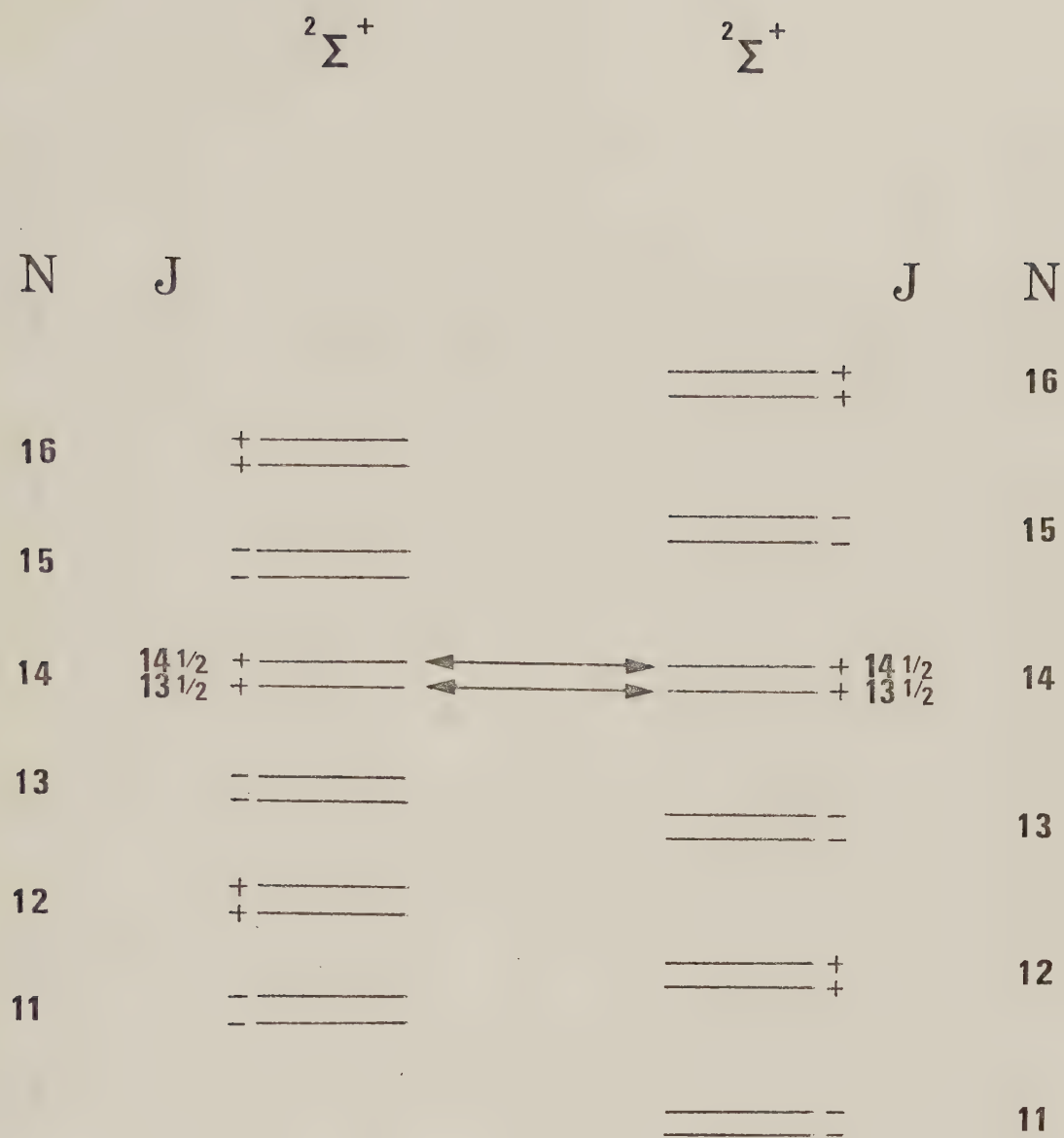


FIG . 13



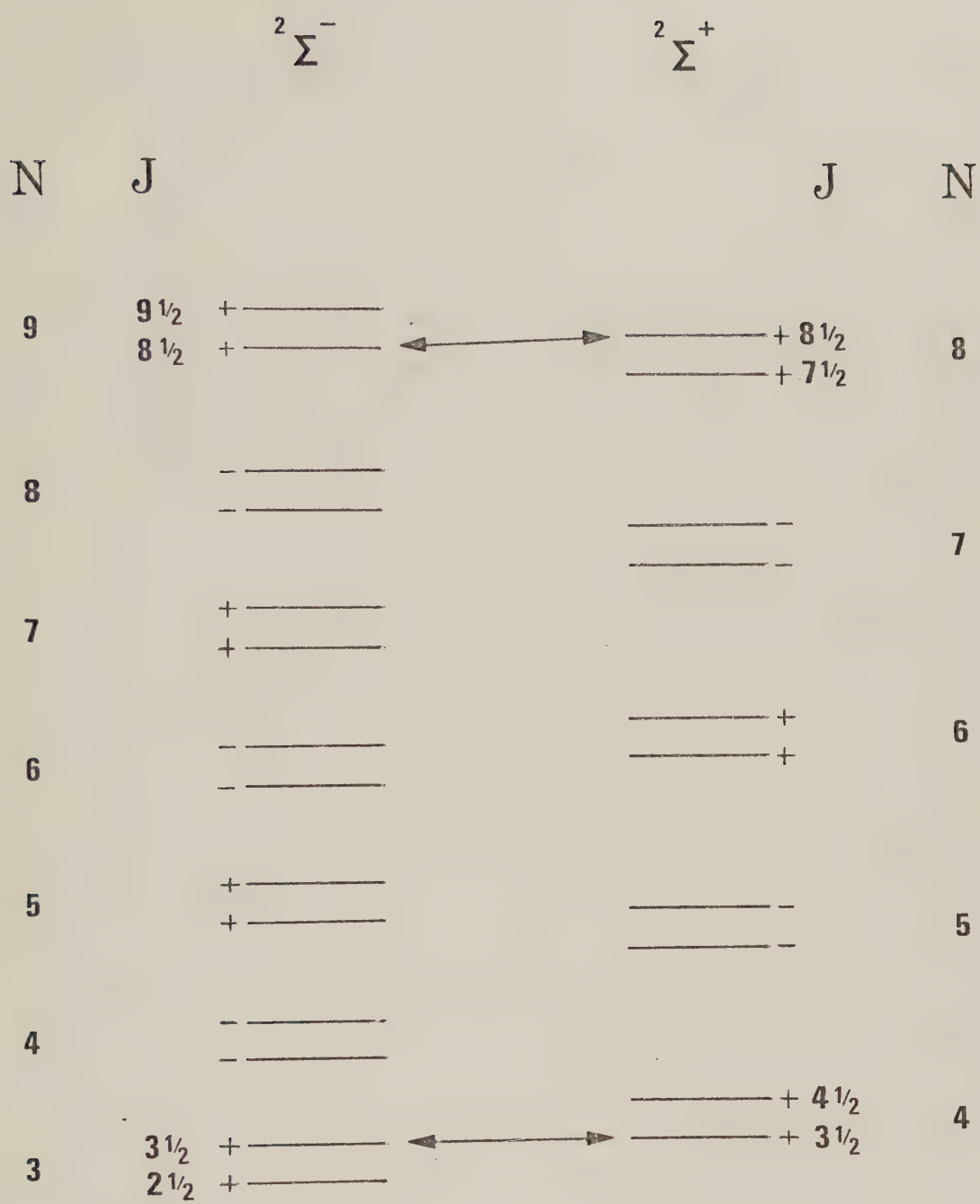


FIG . 14



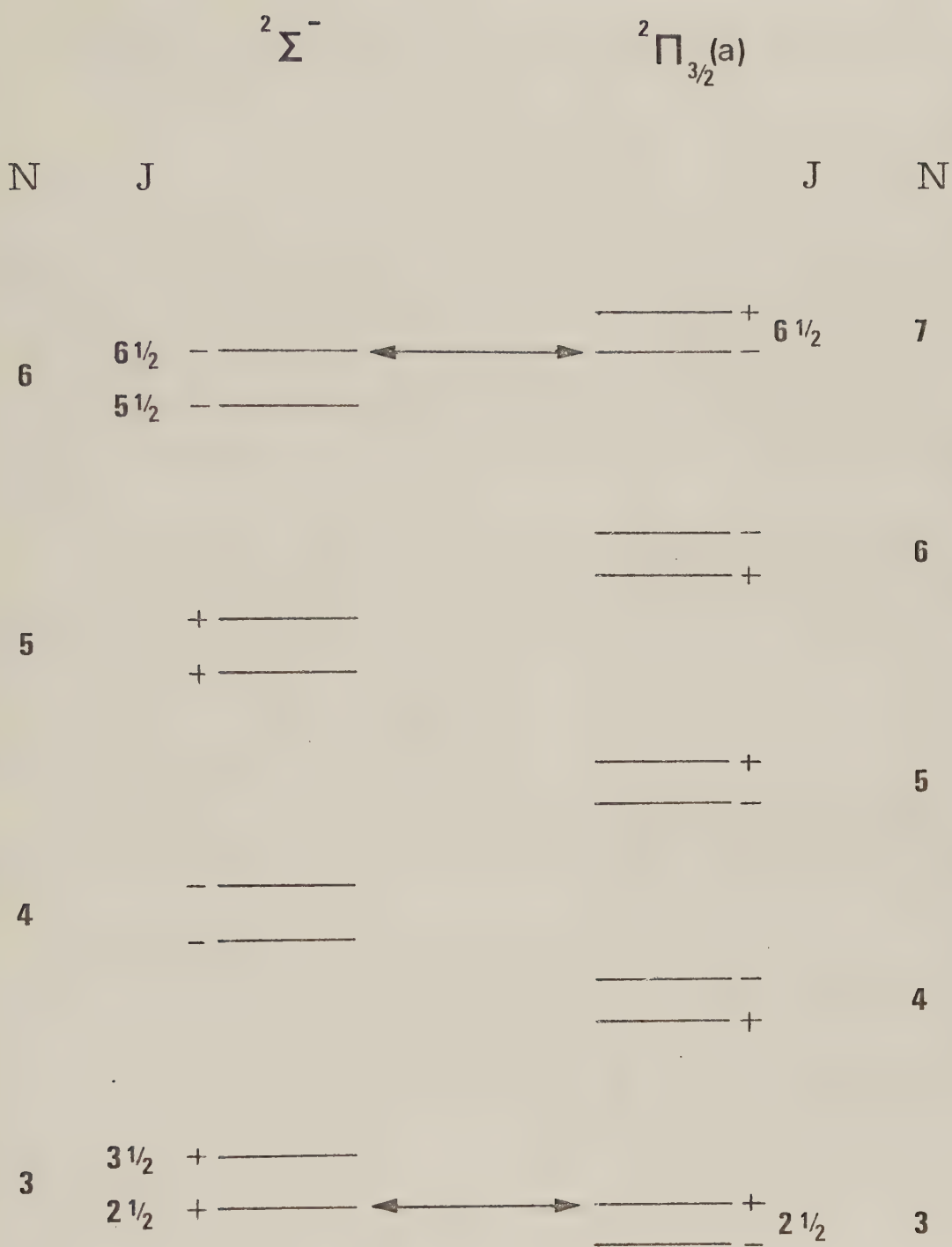


FIG . 15

2- Détermination des constantes des états qui interagissent

La figure 11 montre que la constante de rotation B' de l'état excité définie par :

$$B' = \frac{\Delta_2 F'_2 (N) + \gamma'}{4 (N + 1/2)} + 2 D'_v (N + 1/2)^2$$

subit de rapides variations au voisinage du centre de la perturbation. La méthode de GERÖ (20) qui permet de déterminer la constante de rotation de l'état perturbateur n'a pu être utilisée ici, aucune transition depuis un niveau perturbateur n'étant observée. Néanmoins, une extrapolation montre que le centre de la perturbation a lieu pour l'état 2 vers $N = 48$, et que la constante de rotation de l'état perturbateur est inférieure à $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

Les calculs de perturbation ont été effectués par J. MASSOT, J.P. GOURE et J. FIGUET (19) qui ont mis au point deux programmes permettant d'obtenir des valeurs approchées des constantes.

2.1. Description du programme PRGMOL.

Les relations qui expriment les énergies perturbées dans les différents cas de doublets (voir page précédente) se ramènent en première approximation à la forme :

$$W^*(x) = a_0 + a_1 x + \frac{1}{2} [(c_0 + c_1 x)^2 + D_0]^{1/2}$$

avec

$$\left. \begin{aligned} x &= J(J+1) \text{ pour les états relevant du cas (a) de Hund} \\ x &= J(J+2) \text{ pour les termes } F_2 \\ x &= (J^2 - 1/4) \text{ pour les termes } F_1 \end{aligned} \right\} \text{ d'un état } {}^2\Sigma \text{ (cas (b))}$$

$$a_0 = \frac{1}{2} (T_A + T_B)$$

$$a_1 = \frac{1}{2} (B_A + B_B)$$

et où $W^*(x)$ désigne l'énergie après correction du terme D et du terme γ' , c'est-à-dire :

$$W_1^*(x) = W_1(x) - \frac{1}{2} \gamma' N + D' N^2 (N+1)^2 \quad \text{termes } F_1$$

$$W_2^*(x) = W_2(x) + \frac{1}{2} \gamma' (N+1) + D' N^2 (N+1)^2 \quad \text{termes } F_2$$

Remarquons alors que loin du centre de la perturbation on a : $W_1^*(x) = W_2^*(x)$.

$$\text{On calcule la dérivée : } W'^*(x) = \frac{a_1 + 2 c_1 (c_0 + c_1 x)}{[(c_0 + c_1 x)^2 + D_0]^{1/2}}$$

sur les points expérimentaux à l'aide d'une estimation de moindres carrés. A partir de $W^*(x)$ et de $W'^*(x)$ on forme l'expression :

$$W^*(x) = a_0 + a_1 x + \frac{2 c_1 (c_0 + c_1 x)}{W'^* - a_1}$$

ou encore :

$$(1) [W^*(x) - (a_0 + a_1 x)] (W'^*(x) - a_1) = 2 c_1 (c_0 + c_1 x) = C_0 + C_1 x$$

On se fixe alors un domaine défini par a_0 et a_1 autour des valeurs probables de ces coefficients. Un quadrillage est effectué; en chaque point, on calcule le premier membre de l'équation (1). Pour la bonne valeur le second membre $C_0 + C_1 x$ est une droite. Lorsque celle-ci est obtenue avec la meilleure probabilité ou la meilleure variance, le programme sélectionne les valeurs a_0 et a_1 correspondantes et donne les valeurs c_0 et c_1 ainsi que leur variance.

Des valeurs de a_1 , a_0 , c_1 , c_0 on obtient D_0 à l'aide de l'équation de départ. On obtient enfin les constantes T_A , T_B , B_A , B_B , $H_{AB} = \text{cste}$ ou T'_A , T'_B , B_A , B_B , α et leur variance suivant que les hypothèses : $D_0 = H_{AB}^2 = \text{cste}$ ou $D_0 = \alpha^2 J(J+1)$ ont été envisagées.

Ce programme donne des résultats exacts lors de perturbations de type :

$$F_1 \text{ (cas (b)) par un état relevant du cas (b); alors: } x = (J^2 - 1/4)$$

$$F_2 \text{ (cas (b)) " " " " alors: } x = J(J+2)$$

mais donne des résultats approchés lors de perturbations :

$$F_1 \text{ ou } F_2 \text{ par état relevant du cas (a).}$$

On néglige alors certains termes, en effet, dans le cas d'une perturbation de type : ${}^2\Sigma - {}^2\Pi_{3/2}$ (a) les énergies s'écrivent pour la composante F_1 par exem

$$W_{\pm}^* = T' + \frac{B_A + B_B}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{B_B}{2} J_{\pm} \pm \left\{ \left(\Delta T + \frac{B_A - B_B}{2} (J^2 - \frac{1}{4}) + \frac{B_B}{2} J \right)^2 + H^2 \right\}^{1/2}$$

alors que le programme utilise l'expression :

$$W = a_0 + a_1 (J^2 - \frac{1}{4}) \pm \left\{ \left[c_0 + c_1 (J^2 - \frac{1}{4}) \right]^2 + H^2 \right\}^{1/2}$$

Le terme $\frac{B_B}{2} J$ n'est pas pris en compte. Les constantes obtenues ainsi ne sont qu'approchées.

A l'aide de cette méthode, les valeurs des énergies des niveaux se calculent théoriquement à partir des constantes obtenues. Ceci nous a permis pour le niveau F_1 de trouver à partir de la seule première partie (avant le centre de perturbation) de la courbe la série correspondant à la deuxième partie, assurant ainsi l'attribution. Celle-ci a été confirmée de façon indépendante par reconstitution théorique des niveaux F_1 à partir des constantes obtenues sur la série F_2 .

2.2. Description du programme CENPER.

Il a pour but la détermination du centre de symétrie de la perturbation.

Soit $A_n(x) = \sum_{p=0}^n a_p x^p$ un polynôme en x de coefficients a_p et de degré n .

Les quantités $W_{\pm}(x)$ s'écrivent :

$$W_{\pm}(x) = A_n(x) \pm \sqrt{C_n^2(x) + D_{n-1}(x)}$$

ou x représente J , $J(J+1)$ etc suivant la nature des états qui interagissent. Dans la pratique on prendra $n=1$ ou $n=2$.

Le centre existe dans le cas d'une perturbation homogène. Il existe encore pour une perturbation hétérogène si l'on prend $n=1$. Pour $n=2$ on peut trouver malgré tout un pseudo-centre car la variation de $D_{n-1}(x)$ est faible devant celle de $C_n^2(x)$.

Dans les deux cas, le centre (ou le pseudo-centre) est défini à partir des points expérimentaux en utilisant la relation :

$$Z_{\pm}(x) = W_{\pm}(x) - (a_0 + a_1 x)$$

On peut facilement montrer que $Z_{\pm}(x)$ possède un centre de symétrie dont les coordonnées dans le repère (x, W) seront notées (X_0, W_0) . En effet d'après la définition de $Z_{\pm}(x)$ on a :

$$Z_{\pm}(x) = \pm \left\{ (c_0 + c_1 x)^2 + D_0 \right\}^{1/2}$$

$Z_{+}(x)$ est symétrique de $Z_{-}(x)$ par rapport à l'axe Ox . De plus, $Z_{\pm}(x)$ possède même axe de symétrie vertical que $Z_{\pm}^2(x)$ qui est un polynôme de degré 2, admettant par suite un axe de symétrie vertical d'abscisse X_0 . Le point d'intersection de ces deux axes est alors le centre de symétrie cherché. Il possède dans le repère (z, x) les coordonnées $(0, X_0)$. La valeur de X_0 est déterminée à partir de l'extremum de $Z_{\pm}(x)$ et on en déduit : $W_0 = A_n(X_0)$.

2.3. Résultats.

Les tableaux VII et VIII donnent les résultats obtenus respectivement par les programmes PRGMOL et CENPER. Les nombres indiqués sous les valeurs des constantes sont les estimateurs non biaisés des écarts quadratiques moyens. On a reporté dans le tableau les termes spectraux théoriques calculés à partir du programme PRGMOL afin de les comparer aux termes spectraux expérimentaux.

Dans un diagramme représentant l'énergie en fonction de $N(N+1)$ la droite joignant les centres de perturbation a pour pente : $0,3438 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$; dans un diagramme en $J(J+1)$ la pente est de : $0,300 \pm 0,004 \text{ cm}^{-1}$.

2.4. Discussion.

La moins grande précision des mesures expérimentales des termes F_1 (par rapport aux termes F_2) explique que les écarts quadratiques sur les constantes de ce sous-niveau soient plus grands que pour le sous-niveau F_2 . Une estimation de l'erreur introduite par les formules approchées dans les cas signalés au paragraphe 2.1 a montré que celle-ci ne devrait pas dépasser la valeur de l'écart quadratique. Etant donné que les termes négligés sont linéaires, leur influence est prépondérante vers l'origine des séries. Les constantes ont été recalculées en n'utilisant que les termes de nombre quantique supérieur à 10, puis supérieur à 15 (pour les termes F_2). Les nouvelles valeurs ne diffèrent de celles du tableau VII que de quantités très inférieures à l'écart quadratique, ce qui justifie les approximations faites.

L'origine déperturbée des sous-niveaux F_1 et F_2 est très proche de celle déterminée directement à partir des termes spectraux perturbés, quelle que soit l'hypothèse $H_{AB}^2 = \text{cste}$ ou $H_{AB}^2 = \alpha^2 J(J+1)$. La précision des résultats du programme PRGMOL n'est donc pas suffisante pour choisir entre ces deux hypothèses.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence une différence entre les valeurs des constantes de rotation des niveaux perturbateurs agissant sur F_1 et sur F_2 . Il s'agit donc d'un même niveau électronique, ce qui est confirmé par le fait que les deux origines trouvées coïncident.

Le programme CENPER montre, à partir des centres de perturbation que s'il s'agissait d'un même sous-niveau leur constante B serait très supérieure à celle trouvée. On est donc en présence d'une perturbation par deux sous-niveaux différents. L'hypothèse d'un état perturbateur $^2\Pi_{3/2}$ où le dédoublement Λ est faible ne permet pas d'expliquer le résultat de ce dernier programme. Il en est de même pour un état $^2\Pi(b)$. (Ce cas de couplage est d'ailleurs peu vraisemblable puisqu'il n'est pas observé pour des molécules analogues telles que ScO et LaO).

Finalement, sans écarter l'hypothèse d'une interaction avec un état $^2\Sigma$ (ou $^4\Sigma$) de symétrie opposée, la perturbation de l'état $^2\Sigma$ excité semble due à un niveau $^2\Pi_{1/2}$, mais elle peut s'expliquer aussi par une interaction $^2\Sigma - ^4\Pi_{+1/2}$ ou $^4\Pi_{-1/2}$.

$$\text{Hypothèse } H_{AB}^2 = \text{Constante}$$

$$\text{Hypothèse } H_{AB}^2 = \alpha^2 J(J+1)$$

B (cm ⁻¹)		T (cm ⁻¹)		H _{AB}	T _v (cm ⁻¹)		α
F ₁	niveau	F ₁	niveau		F ₁	niveau	
perturbateur		perturbateur			perturbateur		
0,3443	0,267	24403,2	24632,8	9,82	24402,8	24633,6	0,18
0,011	0,011	32,2	32,2	1,24	32,2	32,2	
F ₂	niveau	F ₂	niveau	H _{AB}	F ₂	niveau	
perturbateur		perturbateur			perturbateur		
0,3444	0,2557	24403,4	24610,4	8,35	24404,2	24610,8	0,17
0,0008	0,0008	1,7	1,7	0,06	1,7	1,7	

Tableau VIII

Série F ₁		Série F ₂	
W	25469,1 ± 0,40 cm ⁻¹	W	25218,1 ± 0,16 cm ⁻¹
J	55,65 ± 0,03	J	47,65 ± 0,03

Centre de perturbation :

Tableau IX

N	F ₁ exp.	F ₁ cal.	$\Delta\nu$	F ₂ exp.	F ₂ cal.	$\Delta\nu$
1						
2	24404.471	24404.515	+0.05			
3	406.272	406.333	+0.06			
4	408.794	408.838	+0.04			
5	411.980	412.033	+0.05	24414.708	24414.695	-0.01
6	415.869	415.916	+0.05	419.089	410.073	-0.02
7	420.449	420.486	+0.04	424.140	424.139	0.00
8	425.696	425.744	+0.05	429.884	429.893	+0.01
9	431.664	431.690	+0.03	436.347	436.335	-0.01
10	438.299	438.326	+0.03	443.370	443.465	+0.09
11	445.586	445.648	+0.06	451.273	451.284	+0.01
12	453.600	453.658	+0.06	459.793	459.791	0.00
13	462.336	462.356	+0.02	468.985	468.985	0.00
14	471.697	471.742	+0.04	478.865	478.867	0.00
15	481.763	481.814	+0.05	489.426	489.437	+0.01
16	492.496	492.574	+0.08	500.678	500.692	+0.01
17	503.973	504.021	+0.05	512.616	512.636	+0.02
18	516.099	516.155	+0.07	525.248	525.267	+0.02
19	528.904	528.977	+0.07	538.561	538.585	+0.02
20	542.426	542.484	+0.07	552.562	552.588	+0.03
21	556.613	556.678	+0.07	567.254	567.280	+0.03
22	571.517	571.559	+0.04	582.628	582.656	+0.03
23	587.061	587.126	+0.07	598.697	598.719	+0.02
24	603.320	603.378	+0.06	615.445	615.467	+0.02
25	620.256	620.315	+0.06	632.872	632.900	+0.03
26	637.881	637.939	+0.06	650.990	651.018	+0.03
27	656.200	656.247	+0.05	669.796	669.821	+0.02
28	675.205	675.240	+0.04	689.284	689.308	+0.02
29	694.881	694.917	+0.04	709.450	709.479	+0.02
30	715.261	715.279	+0.02	730.310	730.332	+0.02
31	736.309	736.323	+0.01	751.845	751.866	+0.02
32	758.044	758.052	+0.01	774.069	774.083	+0.01
33	780.468	780.463	0.00	796.970	796.979	+0.01
34	803.563	803.557	-0.01	820.549	820.555	+0.01
35	827.358	827.331	-0.03	844.812	844.808	0.00
36	851.836	851.787	-0.05	869.754	869.737	-0.02
37	876.989	876.923	-0.07	895.365	895.337	-0.03
38	902.821	902.737	-0.08	921.658	921.607	-0.05
39	929.346	929.230	-0.12	948.605	948.540	-0.06
40	956.534	956.400	-0.13	976.235	976.129	-0.09

Tableau IX (suite)

N	F ₁ exp.	F ₁ cal.	$\Delta \nu$	F ₂ exp.	F ₂ cal.	$\Delta \nu$
41	24984.407	24984.244	-0.16	25004.492	25004.363	-0.13
42	25012.953	25012.762	-0.19	033.412	033.222	-0.19
43	042.154	041.949	-0.20	062.926	062.672	-0.26
44	071.980	071.804	-0.18	093.022	092.652	-0.37
45	102.710	102.320	-0.39	123.596	123.037	-0.46
46	132.882	133.489	-0.39	154.349	153.549	-0.80
47	165.810	165.302	-0.51	185.027 203.064	183.611 202.329	-1.42 -0.73
48	198.284	197.743	-0.54	231.348	230.987	-0.36
49	231.444	230.784	-0.66	262.262	262.230	-0.03
50	265.233	264.378	-0.85	295.262	295.363	+0.10
51	299.398	298.442	-0.86	329.633	329.779	+0.15
52	333.928	332.806	-1.12	365.037	365.177	+0.14
53	368.307	367.137	-1.17	401.279	401.31	+0.02
54				438.323	438.43	+0.11
55				476.072	476.18	+0.11
56				514.581	514.66	+0.08
57	25528.126	25527.75	-0.38	553.695	553.84	+0.14
58	566.426	566.42	-0.01	593.663	593.71	+0.05
59	605.723	606.04	+0.32	634.280	634.29	+0.01
60	645.985	646.49	+0.50	675.590	675.54	-0.05
61	687.143	687.71	+0.57	717.558	717.48	-0.08
62	729.085	729.67	+0.56	760.183	760.11	-0.07
63	771.981	772.36	+0.38	803.511	803.41	-0.10
64	815.402	815.74	+0.34	847.562	847.39	-0.17
65	859.621	859.81	+0.19	892.226	892.06	-0.17
66	904.478	904.59	+0.11			
67	949.970	950.05	+0.08			
68	996.169	996.19	+0.02			
69	26043.058	26043.01	-0.05			
70	090.465	090.51	+0.04			
71	138.867	138.69	-0.18			
72	187.609	187.54	-0.07			
73	237.290	237.06	-0.23			
74	287.484	287.26	-0.22			
75	338.383	338.13	-0.25			
76	389.838	389.66	-0.18			

CHAPITRE VII

DETERMINATION des FACTEURS de FRANCK-CONDON et des r-CENTROIDS de

I_a TRANSITION

APPLICATION au CALCUL des INTENSITES THEORIQUES

Pour calculer théoriquement les intensités des bandes de vibration, nous avons pris pour expression de la fonction d'onde celle correspondant à une courbe de potentiel de Morse :

$$\Psi = N e^{-z/2} z^{b/2} L_v^b(z)$$

où N est un facteur de normalisation

$$z = \frac{e}{x_e} (r_e - r)^a ; \quad a = \sqrt{8 \pi^2 \frac{\mu_A \omega_e x_e c}{h N}}$$

$$b = \frac{1}{x_e} - 2v - 1$$

et où $L_v^b(z) = \sum_{k=0}^v \binom{b+v}{v-k} \frac{(-z)^k}{k!}$ est un polynôme de Laguerre généralisé.

La distance internucléaire d'équilibre r_e est liée aux autres constantes d'un même état par :

$$B_e = \frac{h}{8\pi^2 \mu r_e^2 c}$$

L'étude de la seule bande (0,0) ne permet pas d'obtenir la constante de rotation effective de chacun des deux états. Cependant, dans le cas d'une courbe de potentiel de Morse, on a la relation suivante :

$$\alpha_e = \frac{6 \sqrt{\omega_e x_e B_e^3}}{\omega_e} - \frac{6 B_e^2}{\omega_e}$$

ainsi que l'a montré PEKERIS (21)

Dans un premier temps, on calcule une valeur approchée de α_e en prenant pour B_e la valeur B_0 . A l'aide de la relation $B_v = B_e - \alpha_e (v + \frac{1}{2})$ on obtient alors une première valeur de la constante B_e que l'on améliore en effectuant ce calcul une seconde fois. C'est par ce procédé que la constante B'_e de l'état excité a été déterminée. La constante B''_e a pu être obtenue de façon précise grâce à l'étude par d'autres auteurs (4) de plusieurs bandes du système β ayant en commun

l'état fondamental . Les valeurs des constantes ω_e et $\omega_e x_e$ sont celles obtenues par l'étude de vibration; pour l'état excité ces constantes ne sont pas déperturbées. Toutefois, il a été montré (22) qu'un léger changement dans les valeurs de ω_e et de $\omega_e x_e$ était pratiquement sans influence sur le résultat du calcul des facteurs de Franck-Condon, mais qu'il était très sensible à la précision avec laquelle étaient connues r'_e et r''_e . En résumé, les constantes suivantes ont été admises :

	état fondamental	état excité
α_e	$0,0016 \text{ cm}^{-1}$	$0,0024 \text{ cm}^{-1}$
B_e	$0,35886 \text{ cm}^{-1}$	$0,3453 \text{ cm}^{-1}$
r_e	$1.790 \text{ \AA}$	$1.825 \text{ \AA}$

Notons qu'en appliquant la formule de Pékéris aux constantes de l'état fondamental on trouverait : $B_e \approx 0.35896 \text{ cm}^{-1}$ et $r_e \approx 1.790 \text{ \AA}$, valeurs très proches de celles des constantes réelles, ce qui justifie l'approximation faite lors du calcul de r'_e .

1. Rappels

En émission, l'intensité d'une bande correspondant à une transition (v', v'') est donnée par (23) :

$$I_{v'v''} = K P_{v'} E_{v'v''}^4 p_{v'v''}$$

K : constante dépendant de la géométrie du système optique et des unités.

$P_{v'}$: population dans le niveau v' .

$E_{v'v''}$: énergie de la transition v', v'' .

$p_{v'v''}$: probabilité de la transition v', v'' .

Ce dernier terme est donné par l'expression :

$$p_{v'v''} = \langle \Psi_{v'} | R_e(r) | \Psi_{v''} \rangle^2$$

où r désigne la distance internucléaire, $R_e(r)$ le moment électrique de transition, $\Psi_{v'}$ et $\Psi_{v''}$ les fonctions d'onde normées attachées respectivement aux deux niveaux v' et v'' .

A une bande donnée on assigne une quantité $\bar{r}$, appelée "r-centroïd", définie par la relation :

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\langle \Psi_{v'} | r | \Psi_{v''} \rangle}{\langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle}$$

Si $R_e(r)$ est une fonction lentement variable, la probabilité de transition de vibration peut s'écrire :

$$P_{v'v''} = R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) \cdot q_{v'v''}$$

où $q_{v'v''}$ est le facteur de Franck-Condon, défini par :

$$q_{v'v''} = \langle \Psi_{v'} | \Psi_{v''} \rangle^2$$

2. Calcul des facteurs de Franck-Condon et des "r-centroïds".

Les calculs ont été faits à l'aide d'un programme mis au point par P.FELENBOK (24) et adapté à l'ordinateur IRIS 50.

Le tableau X rassemble les résultats.

3. Calcul des intensités théoriques.

L'intensité d'une bande (v' , v'') est proportionnelle à la quantité :

$$P_{v'} \nu_{v'v''}^4 R_e^2(\bar{r}_{v'v''}) q_{v'v''}$$

Si l'on néglige la variation du moment de transition avec r , l'expression de l'intensité devient alors :

$$I_{v'v''} = K' \nu_{v'v''}^4 q_{v'v''}$$

On a calculé les intensités théoriques des bandes dont les nombres quantiques v' et v'' sont compris entre 0 et 8. La variation de $P_{v'}$ avec v' n'étant pas connue les résultats donnés dans le tableau XI ont été normalisés en prenant égale à 10 l'intensité maximale obtenue dans chaque progression $v' = \text{cte}$. On peut en effet

remarquer que P_v est identique pour toutes les bandes d'une telle progression.

Les mesures précises des intensités des bandes sont très difficiles : il faut tenir compte des recouvrements, de la variation de la sensibilité de l'émulsion en fonction de la longueur d'onde et de l'influence du "blaze" du réseau. Ces mesures n'ont pas été effectuées.

Cependant, on constate un bon accord entre les prévisions théoriques et la répartition dans le tableau de Deslandres, des bandes observées. En particulier la répartition dissymétrique, et le fait que la bande la plus intense de chaque progression soit située en dessous de la diagonale principale du tableau.

Tableau X

$\begin{matrix} v'' \\ \backslash v' \end{matrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	0,7975 1,811	0,1820 1,894	0,0191 1,975	0,0014 2,043	0 2,103	0 2,164	0 2,211	0 2,167	0 2,545
1	0,1767 1,736	0,4638 1,819	0,2994 1,900	0,0541 1,980	0,0056 2,047	0,0004 2,106	0 2,164	0 2,212	0 2,259
2	0,0231 1,660	0,2810 1,746	0,2257 1,826	0,3543 1,906	0,1001 1,985	0,0144 2,052	0,0014 2,110	0,0001 2,167	0 2,218
3	0,0025 1,590	0,0622 1,671	0,3198 1,756	0,0784 1,833	0,3543 1,912	0,1502 1,991	0,0288 2,057	0,0035 2,114	0,0003 2,171
4	0,0003 1,533	0,0096 1,602	0,1089 1,683	0,3050 1,766	0,0102 1,835	0,3115 1,918	0,1968 1,996	0,0495 2,061	0,0075 2,119
5	0 1,494	0,0013 1,543	0,0226 1,614	0,1540 1,695	0,2526 1,777	0,0033 1,869	0,2415 1,924	0,2326 2,002	0,0760 2,066
6	0 1,470	0,0002 1,501	0,0039 1,554	0,0419 1,626	0,1892 1,707	0,1805 1,787	0,0365 1,866	0,1614 1,929	0,2512 2,007
7	0 1,458	0 1,474	0,0006 1,509	0,0088 1,565	0,0664 1,639	0,2079 1,720	0,1066 1,798	0,0877 1,873	0,0874 1,932
8	0 1,443	0 1,457	0,0001 1,480	0,0017 1,518	0,0168 1,577	0,0938 1,652	0,2064 1,732	0,0461 1,810	0,1366 1,881

lère ligne : facteurs de Franck Condon
2ème ligne : r-centroïd

Tableau XI

Intensités théoriques

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	10 *	2 *	0,2	0	0	0	0	0	0
1	4,4 *	10 *	5,6 *	0,9	0,1	0	0	0	0
2	0,9	10 *	7,0 *	9,6 *	2,3	0,3	0	0	0
3	0,1	2,2 *	10 *	2,1	8,4 *	3,1	0,5	0	0
4	0	0,4	4,1 *	10 *	0,3	7,8 *	4,3	0,9	0
5	0	0,1	1,2	6,9 *	10 *	0,1	7,3 *	6,1	1,7
6	0	0	0,3	2,5	10 *	8,4 *	1,5	5,7	7,7
7	0	0	0	0,5	3,6	10 *	4,5 *	3,2	2,8
8	0	0	0	0,1	1,0	5,2 *	10 *	2,0	5,1

Les bandes effectivement observées sont indiquées par un astérisque.



CONCLUSION

Notre analyse du système violet du radical LuO montre que celui-ci s'interprète parfaitement comme une transition : $^2\Sigma_{b\beta J} \longrightarrow ^2\Sigma_{b\beta S}$.

L'utilisation d'une lampe à cathode creuse en alliage, à simple ou à double anode, fonctionnant à basse température a permis d'augmenter sensiblement le pouvoir de résolution effectif et par conséquent d'améliorer la mesure des fréquences. De plus, les recouvrements étant alors fortement réduits, il a été possible d'observer de nombreuses arêtes. Leur classification dans un tableau de Deslandres a été confirmée par le calcul des intensités : la répartition des bandes observées est en bon accord avec les résultats théoriques.

L'étude détaillée de la bande (0-0) a permis d'obtenir avec précision les constantes de l'état fondamental, ainsi que les constantes perturbées de l'état excité en se limitant aux raies non déplacées. A l'aide d'un programme original de calcul il a été montré que les constantes déperturbées n'en différaient pas de façon sensible. Les valeurs du paramètre d'interaction et de la constante de rotation de l'état perturbateur ont été obtenues. La nature de celui-ci n'a cependant pas pu être déterminée avec certitude : il semble toutefois que l'hypothèse la plus probable soit celle d'une interaction du type $^2\Sigma - ^2\Pi_{1/2}$. La précision du programme permet d'envisager que l'étude de nouvelles bandes, ainsi que des mesures plus raffinées (par interférométrie, par exemple) révéleront la nature et amélioreront les constantes de l'état perturbateur.

Nous nous proposons ultérieurement d'expliquer les rapports d'intensité anormaux entre les composantes $G = 3$ et $G = 4$ d'une même raie, par un défaut de couplage dans l'état fondamental qui présenterait alors une certaine tendance $b\beta J$; mais cette hypothèse ne permettra pas d'interpréter les rapports d'intensité observés entre les branches R et P.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) - W.W. WATSON et W.F. MEGGERS, J. Res. Nat. Bur. Stand., 20, 1938, p. 125.
- (2) - A. GATTERER et S.G. KRISHNAMURTY, Proc. Phys. Soc., A, 65, 1952, p. 151.
- (3) - C.B. SUAREZ, J. Phys., B, G.B., 3, 1970, p. 1389.
- (4) - C. EFFANTIN, R. BACIS, J. D'INCAN, Comptes rendus, 273, série B, 1971, p. 605.
- (5) - A. ADAMS, W. KLEMPERER et T.M. DUNN, Can. J. Phys., 46, 1968, p. 2213.
- (6) - R.A. BERG, L. WHARTON, W. KLEMPERER, A. BUCHLER et J.L. STAUFFER, J. Chem. Phys., 1965, 43, 2416.
- (7) - M. MARCANO et R.F. BARROW, J. Phys., B, G.B., 3, 1970, p. 121.
- (8) - C.E. WILLIAMS, D.T. MAHOW-SMITH, Conference on hollow-cathod discharges and their applications. Edited by H. Minov, ORSAY, 1971, p. 26.
- A.D. WHITE, J. Appl. Phys., 1959, 30, 711.
- (9) - R. BACIS, Comptes rendus, 266, série B, 1968, p. 1071.
- (10) - A. GIACCHETTI, R.W. STANLEY et R. ZALUBAS, J. Opt. Soc. Am., 60, 474.(1970).
- (11) - B. EDLEN, J. Opt. Soc. Am., 43, 339. (1953).
- (12) - G. PICCARDI, Gazz. Chim. Ital. 63, 887. (1933).
- (13) - L.L. AMES, P.N. WALSH et D. WHITE, J. Phys. Chem., U.S.A. 71, 2707-18.
- (14) - W. WELTENER, D.Mc LEOD, et Ph. KASAI, J. Chem. Phys., 46, 1967, p. 3172.
- (15) - R. BACIS, N. BESSIS et R. COLLOMB, article à paraître.
- (16) - R. BACIS, J. Appl. Opt., 10, 1971, n° 3, p. 535.
- (17) - G. HERZBERG, Spectra of diatomic molecules, Van Norstrand Company.
- (18) - I. KOVACS, Rotational structure in the spectra of diatomic molecules, Adam Hilger LTD.
- (19) - J.N. MASSOT, J.P. GOURE et J. FIGUET, article à paraître.
- (20) - L. GERÖ, Z. Phys., 93, 669. (1935).
- (21) - C.L. PEKERIS, Physic. Rev., 45, 98. (1934)
- (22) - D.C. JAIN, et A.C. SAHNI, J. Quant. Spectr. Rad. Transfer., 7, p. 475. (1967).
- (23) - R.W. NICHOLLS, J. of Research of the N.B.S., 65 A, n° 5, p. 451. (1961).
- (24) - P. FELENBOK, Ann. Astrophys., 1963, 26, p. 393.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I - CONDITIONS EXPERIMENTALES de L'OBTENTION	
du SPECTRE.....	3
1- Excitation du spectre.....	4
1 - 1 - Effet de cathode creuse.....	4
1 - 2 - Intérêt de la lampe à cathode creuse et à double anode	4
1 - 3 - Dispositif expérimental.....	6
2 - Enregistrement du spectre - analyse des spectrogrammes.....	8
CHAPITRE II - DESCRIPTION du SPECTRE.....	11
CHAPITRE III - ETUDE VIBRATIONNELLE.....	13
1 - Tableau de Deslandres	14
2 - Constantes de vibration	15
CHAPITRE IV - ETUDE THEORIQUE DE LA TRANSITION	
$^2\Sigma_{b\beta J} \longrightarrow ^2\Sigma_{b\beta S}$	21
1 - Cas de couplage	23
1 - 1 - Etat fondamental : cas $b\beta S$	23
1 - 2 - Etat excité : cas $b\beta J$	23
1 - 3 - Largeur et intensité des raies.....	24
2 - Diagramme de la transition.....	25
3 - Termes spectraux et calcul des différentes branches.....	27

CHAPITRE V - ANALYSE ROTATIONNELLE DE LA BANDE (0 - 0).....	29
1 - Détermination des constantes	32
1 - 1 - Etat fondamental : B'', D'', 4 b.....	32
1 - 2 - Etat excité : $\mathcal{P}'$, B', D', ν_0	33
2 - Résultats	35
3 - Reconstitution du spectre.....	37
CHAPITRE VI - ETUDE DES PERTURBATIONS DU NIVEAU $\nu = 0$ DE L'ETAT $^2\Sigma_b\beta J$	46
1 - Rappels théoriques et différentes hypothèses possibles	47
1 - 1 - Relations donnant les énergies : cas de perturbations par paires	47
1 - 2 - Expressions des niveaux d'énergie non perturbés	47
1 - 3 - Règles de sélection sur les perturbations.....	48
1 - 4 - Hypothèses sur la nature de l'état perturbateur.....	49
2 - Détermination des constantes des états qui interagissent.....	53
2 - 1 - Description du programme PRGMOL	53
2 - 2 - Description du programme CENPER	55
2 - 3 - Résultats	56
2 - 4 - Discussion	56
CHAPITRE VII - DETERMINATION DES FACTEURS DE FRANCK-CONDON ET DES r-CENTROIDS DE LA TRANSITION APPLICATION AU CALCUL DES INTENSITES THEORIQUES.....	61
1 - Rappels.....	63
2 - Calcul des facteurs de Franck-Condon et des "r-centroïds".....	64
3 - Calcul des intensités théoriques.....	64
CONCLUSION.....	69
BIBLIOGRAPHIE	71

Vu.

Les Membres du Jury :

MM. M. DUFAY

J. D'INCAN

J.H. BIGAY

Mme H. LEFEBVRE-BRION

M. J.N. MASSOT

Vu et approuvé .

Le Directeur de l'U.E.R.
de Physique :

M. DUFAY

Vu et accordé le permis d'imprimer.

Lyon, le 25 Mai 1972 .

Le Président de l'Université
Claude -Bernard,

J. BOIDIN

